

Chem.

146
tg

Chem 146 tg

Hoff

5

VORLESUNGEN
ÜBER
BILDUNG UND SPALTUNG
VON DOPPELSALZEN

VON
J. H. VAN'T HOFF
MITGLIED DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN UND
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT BERLIN

DEUTSCH BEARBEITET

VON
DR. THEODOR PAUL
PRIVATDOCENT AN DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

MIT 54 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1897.

19/1897

2172

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

Die Resultate der Aetzmethode

in der

krystallographischen Forschung

an einer Reihe von krystallisirten Körpern dargestellt
von

Dr. H. Baumhauer.

Mit 21 Textfiguren und einer Mappe mit 48 Mikrogrammen
auf 12 Tafeln in Lichtdruck. Text in gr. 8, Tafeln in 4. 1894. M. 16.—.

Studien zur chemischen Dynamik

nach

J. H. van't Hoff's

Etudes de dynamique chimique

bearbeitet von

Dr. Ernst Cohen

Assistent am chem. Universitätslaboratorium zu Amsterdam.

Mit einem Vorwort von Prof. Dr. **J. H. van't Hoff** und 49 Figuren im Text.
gr. 8. 1896. M. 6.—.

Anleitung zur Molekulargewichtsbestimmung

nach der

„Beckmannschen“ Gefrier- und Siedepunktmethode

von

Dr. phil. Gotthold Fuchs

Assistent am Laboratorium für angewandte Chemie
der Königlich bayerischen Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen.

Mit 18 Textfiguren. gr. 8. 1895. kart. M. 1.20.

Thermodynamische Studien

von

J. Willard Gibbs

Professor am Yale College in New Haven.

Unter Mitwirkung des Verfassers aus dem Englischen übersetzt
von

W. Ostwald

Professor an der Universität Leipzig.

Mit 33 Textfiguren. gr. 8. 1892. geh. M. 14.—, geb. M. 14.75.

Physikalisch-chemische Propaedeutik

unter besonderer Berücksichtigung der

medizinischen Wissenschaften

und mit historischen und biographischen Angaben

von

Professor Dr. med. & phil. **H. Griesbach.**

Bisher erschien:

Erste Hälfte: Bogen 1—17 mit Figur 1—44. gr. 8. 1895. M. 6.—.

Zweite Hälfte, 1. Lieferung: Bg. 18—37 mit Fig. 45—104. gr. 8. 1896. M. 7.—

== Der 2. Hälfte 2. Lieferung (Schluss) erscheint Anfang 1897. ==

VORLESUNGEN
ÜBER
BILDUNG UND SPALTUNG
VON DOPPELSALZEN

VON

J. H. VAN'T HOFF

MITGLIED DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN UND
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT BERLIN

DEUTSCH BEARBEITET

VON

DR. THEODOR PAUL

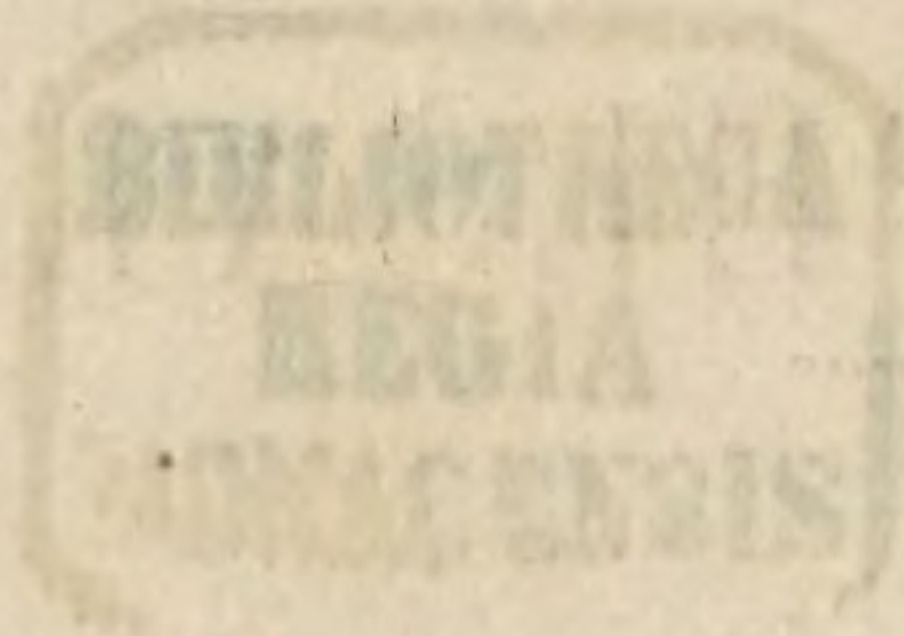
PRIVATDOCENT AN DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

MIT 54 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1897.



Alle Rechte vorbehalten.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung und Einteilung	1
Erste Abteilung. Allgemeines und Theoretisches	2
A. Verhältnisse bei konstanter Temperatur	3
1. Zwei gleichionige Salze ohne Doppelsalzbildung	4
2. Auftreten eines Doppelsalzes	8
Umwandlungstemperatur (S. 10). Umwandlungsintervall (S. 10).	
Auskristallisieren bei konstanter Temperatur (S. 12).	
B. Einfluss der Temperatur	14
1. Gefrierpunkt und kryohydratische Temperatur	14
Auftreten eines Doppelsalzes (S. 16).	
2. Umwandlungstemperatur und Umwandlungsintervall	18
Grundbedingung für Doppelsalzerfall (S. 18). Kurvenverlauf	
bei der Umwandlungstemperatur (S. 21).	
C. Die Maximaltensionen und die Siedegrenze	25
Das Tensionsbild bei der Umwandlungstemperatur (S. 26).	
Das Tensionsbild bei Beginn des Umwandlungsintervalls (S. 26).	
D. Die elektromotorischen Kräfte	28
Einfache Umwandlung (S. 29). Die elektromotorische Kraft	
bei der Doppelsalzbildung (S. 31).	
Zweite Abteilung. Methodik	33
A. Dilatometrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur	33
Andeutung für die Existenz einer Umwandlungstemperatur	
(S. 33). Sicherstellung der Existenz einer Umwandlungstempe-	
ratur (S. 34). Bestimmung der genauen Lage der Umwandlungs-	
temperatur (S. 36). Bestimmung der Natur der Umwandlungs-	
erscheinung (S. 40). Ausscheidung von Krystallwasser bei der	
Umwandlung und Einfluss der Löslichkeit bei der Umwandlungs-	
erscheinung (S. 41).	
B. Tensionsbestimmung. Das Bremer-Frowein'sche Differentialtensimeter	43
C. Die elektrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur	48
D. Löslichkeitsbestimmung	51
E. Bestätigungen und Schlussfolgerungen. Thermometrische Bestimmung	
der Umwandlungstemperatur	55
Verschiebung der Umwandlungstemperatur durch Druck (S. 57).	
Vergleich der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate	
(S. 58).	
Dritte Abteilung. Spezielles und Angewandtes	59
A. Umwandlungerscheinungen auf anorganischem Gebiet	59

	Seite
1. Kaliumkupferchlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	62
Die Umwandlung (S. 62). Die Umwandlungstemperatur (S. 64). Die zweite Umwandlungstemperatur (S. 64). Die Löslichkeits- bestimmung (S. 65). Die Tensionen (S. 69).	
2. Der Schönit ($\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	72
Die zwei Umwandlungen des Schömits (S. 73). Einblick in das Gesamtverhalten von Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat und Wasser (S. 74). Löslichkeitsbestimmungen (S. 75). Die Umgebung des Schönitfeldes (S. 76).	
B. Umwandlungserscheinungen auf organischem Gebiet	80
1. Das Natriumammoniumracemat von Scacchi	81
Ältere Angaben (S. 81). Die zwei Umwandlungen des Natrium- ammoniumracemats (S. 81). Überblick über das Verhalten des Natriumammoniumracemats (S. 82). Überblick über die Ver- hältnisse beim Auftreten der zweiten Spaltung (S. 84). Die ent- scheidenden Löslichkeitsergebnisse (S. 86). Bestimmung der dritten Umwandlungstemperatur (S. 88).	
2. Das Kaliumnatriumracemat von Wyruboff	89
3. Die Seignettesalze	91
Sach-Register	94



Einleitung und Einteilung.

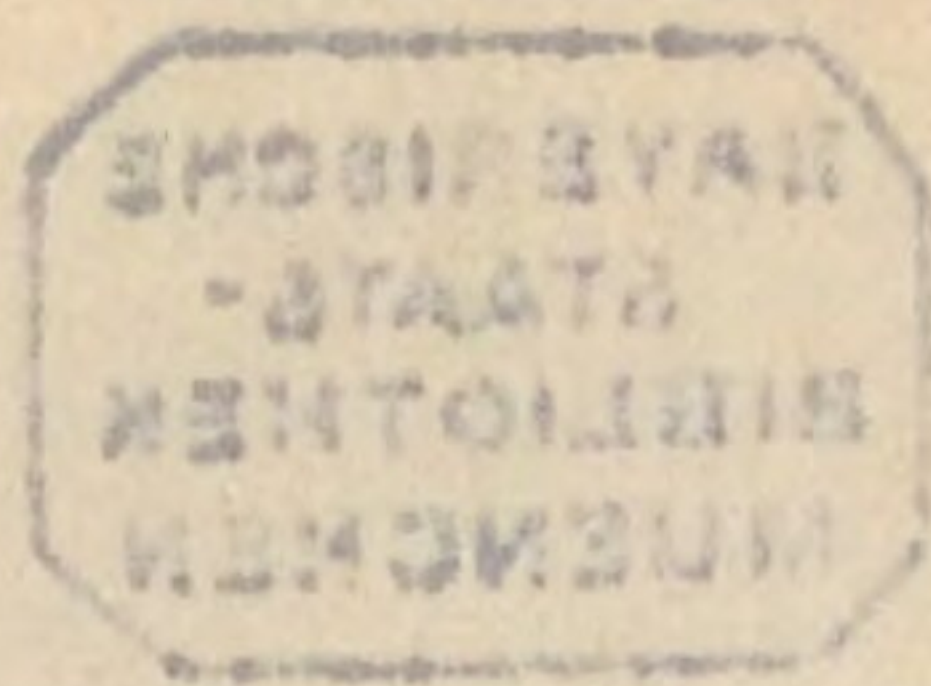
Die vorliegende Arbeit giebt im wesentlichen den Inhalt der Vorlesungen wieder, die ich 1894/95 in Amsterdam und 1896 in Berlin über Spaltung und Bildung von Doppelsalzen gehalten habe, und soll gleichzeitig einen Gesamtüberblick über die in meinem Laboratorium in Gemeinschaft mit van Deventer¹⁾, Reicher²⁾, Meyerhoffer³⁾, Vriens⁴⁾, Cohen⁵⁾, Bredig⁶⁾, van Leeuwen⁷⁾, Jorissen⁸⁾, Goldschmidt⁹⁾ und van der Heide¹⁰⁾ ausgeführten Untersuchungen gestatten, soweit sie diesen Gegenstand betreffen. Durch das schwierige Studium der Bildung und Spaltung von trauben- und weinsauren Salzen haben diese Versuche jetzt einen gewissen Abschluss erlangt.

Für den vorliegenden Zweck ist der Stoff in etwas andrer Weise angeordnet, wie in der Vorlesung. In der Vorlesung wurden immer die Versuchsergebnisse vorausgeschickt, um an ihnen die theoretischen Anschauungen entwickeln zu können. Hier dagegen sind die rein theoretischen Abschnitte in der ersten Abteilung unter Hinweis auf den experimentellen Teil abgehandelt. In letzterem soll entsprechend dann und wann auf diese Theorie zurückgegriffen werden, so dass beim Durchlesen unter gelegentlichem Aufschlagen der theoretischen Abschnitte etwa das erreicht wird, was beim Vortrag erzielt wurde.

Dementsprechend zerfällt der Gesamtinhalt in:

- I. Allgemeines und Theoretisches.
- II. Methodik.
- III. Spezielles und Angewandtes.

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 1, 165. ²⁾ l. c. 1, 221.
³⁾ l. c. 3, 336; 5, 97. ⁴⁾ l. c. 7, 194.
⁵⁾ l. c. 14, 53. ⁶⁾ l. c. 14, 535; 16, 453.
⁷⁾ Inauguraldissertation. ⁸⁾ l. c. 17, 49.
⁹⁾ l. c. 17, 505. ¹⁰⁾ l. c. 12, 416.



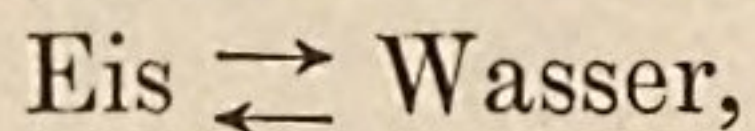
Erste Abteilung.

I. Allgemeines und Theoretisches.

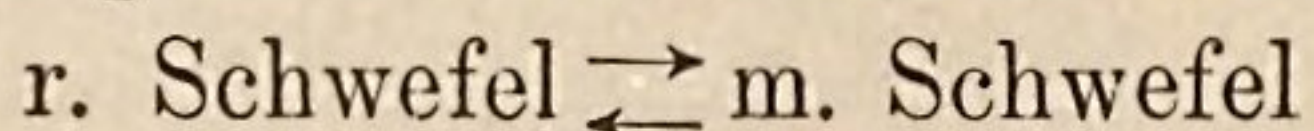
Bei Untersuchung der Spaltung und Bildung, kurz der Gleichgewichtsverhältnisse von Doppelsalzen verfolgten wir besonders das Studium der sogenannten kondensierten Systeme¹⁾ mit den eigentümlichen Umwandlungserscheinungen, die denjenigen des Schmelzens und Erstarrens an die Seite zu stellen sind.

Die Ähnlichkeit einer derartigen Umwandlung mit dem Schmelz- resp. Erstarrungsprozess liegt bekanntlich darin, dass oberhalb resp. unterhalb einer bestimmten Temperatur eine totale Umwandlung in dem einen oder andern Sinne vor sich geht. In einfachster Gestalt tritt dieses Phänomen bei der gegenseitigen Umwandlung verschiedener Krystallformen auf, wie z. B. beim Schwefel: oberhalb 96° entsteht die monosymmetrische Form aus der rhombischen, während unterhalb dieser Temperatur der umgekehrte Vorgang stattfindet. Auch die Spaltung und das teilweise Schmelzen der Hydrate gehört hierher; für sie ist ebenfalls die scharfe Temperaturgrenze das gemeinschaftliche Charakteristikum. Diesen letzten Erscheinungen schliesst sich dann die jetzt zu behandelnde Bildung und Spaltung von Doppelsalzen insofern an, als in den bis dahin untersuchten Fällen die betreffende Umwandlung ebenfalls mit einer Aufnahme oder Abgabe von Hydratwasser begleitet ist, die bei bestimmter Temperatur vor sich geht.

Einige Beispiele mögen diese Betrachtungen veranschaulichen. Wenn wir für den Gleichgewichtszustand das Symbol $\rightleftharpoons$ wählen, so gilt beim einfachen Schmelzen des Eises der Ausdruck:

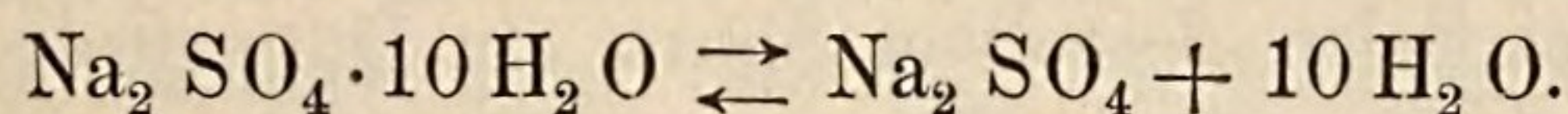


d. h. wir haben eine Gleichgewichtserscheinung vor uns zwischen zwei Körpern, die jedoch nur bei bestimmter Temperatur nebeneinander existieren können, während oberhalb und unterhalb derselben der eine Körper sich auf Kosten des andern bis zu dessen völligem Verschwinden bildet. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Schwefel bei 96°:

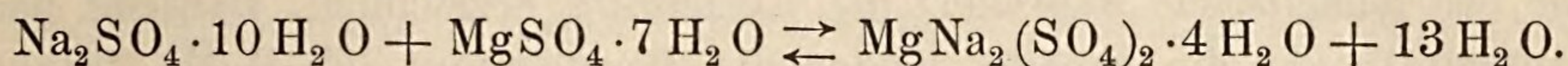


¹⁾ Cohen, Studien zur chemischen Dynamik nach J. H. van't Hoff's *Études de dynamique chimique*. 1896. S. 168, 215.

und beim Glaubersalz, das bei 33° s. g. schmilzt:



Wählen wir schliesslich für die Doppelsalzbildung den Astrakanit (Magnesiumnatriumsulfat), so erhalten wir folgenden Ausdruck:



Das Magnesiumnatriumsulfat bildet sich oberhalb 22° aus den Einzelsalzen und zerfällt durch Wasseraufnahme unterhalb dieser Temperatur.

Die Umwandlungerscheinungen, die man an den Doppelsalzen beobachtet, sind aber nicht nur wegen der scharfen Temperaturgrenze von Interesse, sondern sie regen auch zum Studium der gesättigten Lösungen an. Wie später gezeigt werden soll, entspricht nämlich die hier in Frage kommende Umwandlungstemperatur dem Schnittpunkt mehrerer Löslichkeitskurven.

In diesem Sinne können die nachstehenden Untersuchungen dazu beitragen, unsere Kenntnis der Lösungen zu ergänzen, wie auch umgekehrt die Theorie der verdünnten Lösungen eine Grundlage für das jetzige Studium bilden kann. Besonders gilt dies für den Fall, wo es sich um Salze und Doppelsalze handelt, die nur eine geringe Löslichkeit haben und in deren gesättigten Lösungen eine vollständige elektrolitische Spaltung angenommen wird.

Von einem solchen Idealfall ging ich auch bei meinen mit Reicher ausgeführten Untersuchungen über die Umwandlungstemperatur bei der doppelten Zersetzung¹⁾ aus. Ich hob hervor, dass die aus der Theorie der verdünnten Lösungen abgeleiteten Anschauungen die Grundlage für unsere damalige Voraussagung bildeten, und dass wir diese Anschauungen thatsächlich bestätigt fanden. Jetzt wollen wir dieselben Grundsätze auf die Doppelsalze anwenden und die folgenden Hauptgesichtspunkte wählen:

- A. Verhältnisse bei konstanter Temperatur.
- B. Einfluss der Temperatur.
- C. Die Maximaltensionen.
- D. Die elektromotorischen Kräfte.

A. Verhältnisse bei konstanter Temperatur.

Es sollen hier die Löslichkeiterscheinungen abgehandelt werden, welche durch die gleichzeitige Anwesenheit von Einzelsalzen und Doppelsalz bedingt werden.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 484.

Wir wollen den meist allgemein vorkommenden Fall zum Ausgang wählen, wo zwei Salze derselben Säure ein Doppelsalz bilden können, wie zum Beispiel den Alaun. Für unsere Betrachtungen sollen die allgemeinen Formeln ZM_1 und ZM_2 (M_1 und M_2 für das Metallion und Z für das gemeinsame Säureion) die Einzelsalze bezeichnen, während das Doppelsalz als die Summe beider die Bezeichnung $(Z)_2M_1M_2$ tragen soll. Unsere Voraussetzungen sind also zunächst die denkbar einfachsten:

Zweiionige Salze, vierionige Doppelsalze und Abwesenheit von Krystallwasser.

Wir gehen schrittweise vor und wählen nacheinander die Fälle, wo erst nur die Einzelsalze, dann nur Doppelsalz und schliesslich beide anwesend sind.

1. Zwei gleichionige Salze ohne Doppelsalzbildung.

Drückt man die Konzentration d. h. die in der Volumeinheit, z. B. im Liter, vorhandene Menge eines Stoffes in Grammmolekülen als Einheit aus, so kann die Zusammensetzung einer Lösung, resp. ihr Gehalt an zwei gleichionigen Salzen ZM_1 und ZM_2 immer durch eine der Fig. 1 ent-

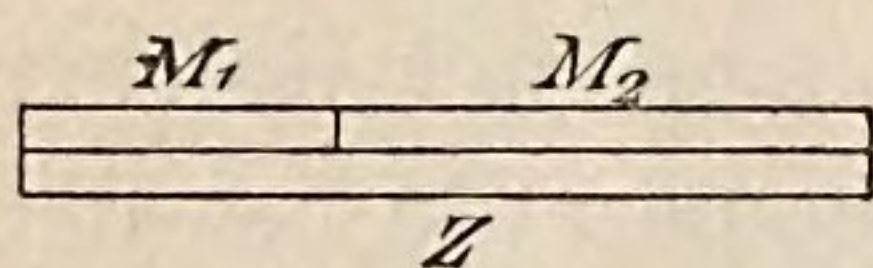
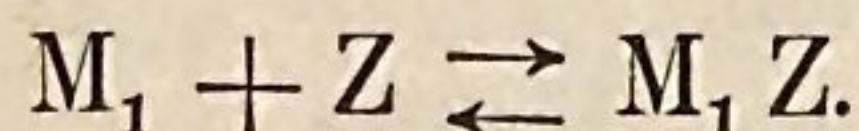


Fig. 1.

sprechende Zeichnung graphisch dargestellt werden, in der Z die Konzentration der negativen Ionen, M_1 und M_2 diejenige der positiven Ionen bedeutet. Eine vollkommene Dissociation ist hierbei vorausgesetzt.

Auf eine solche Lösung lässt sich die Lehre von der Löslichkeitsbeeinflussung anwenden, wie sie von Nernst¹⁾ und Noyes²⁾ entwickelt wurde und auch schon in meinen oben citirten mit Reicher ausgeführten Untersuchungen enthalten war³⁾. Von diesen Anschauungen ausgehend wollen wir folgende Betrachtungen anstellen:

In einer Lösung des Salzes M_1Z befinden sich die Ionen M_1 und Z im Gleichgewicht mit dem sehr kleinen nicht dissociierten Anteil M_1Z :



Ist die Lösung gesättigt, so muss die Konzentration dieses nicht-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 372.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 241.

³⁾ Sollte die immerhin noch nicht vollkommen sichergestellte Grundlage dieser Lehre zu einer anderen Beziehung zwischen Zusatz von Fremdkörpern und Löslichkeit führen, so wäre damit der Inhalt der folgenden Betrachtungen nur insoweit abzuändern, als eine andere Grundgleichung einzuführen wäre.

dissociierten Anteils und also auch das Produkt der Konzentrationen der Ionen M_1 und Z konstant sein. Sei C_{M_1Z} die Konzentration des Salzes M_1Z in gesättigter Lösung, so ist die Konzentration der Ionen M_1 und Z praktisch gleich C_{M_1Z} und das Produkt dieser beiden Konzentrationen gleich $C_{M_1Z}^2$; da wir in unseren Betrachtungen von einem fast vollständig dissociierten Salze ausgingen, ist ja der nicht dissocierte Anteil als sehr klein und die Totalkonzentration der Ionen infolgedessen gleich derjenigen des Salzes anzunehmen. Setzen wir nun zu dieser Lösung ein gleichioniges Salz M_2Z , so wird eine Verschiebung des obigen Gleichgewichtszustandes stattfinden, da die Konzentration des gemeinsamen Säureions vergrößert worden ist und der Summe der Metallionen M_1 und M_2 entspricht. Die verlangte Konstanz des Ionenprodukts kommt also zum Ausdruck durch die Gleichung:

$$C_{M_1Z}^2 = M_1 (M_1 + M_2).$$

Ein brauchbares Beispiel für die Prüfung dieser theoretischen Betrachtungen ergeben die Untersuchungen über die Löslichkeit des Silberacetats. Bei 16° werden von diesem Salz pro Liter 10,2 g gelöst, welche 0,06 Grammolekül entsprechen. Es ist also:

$$C_{M_1Z} = 0,06 \quad (M_1 = \text{Ag}, Z = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2).$$

Sind im Liter des zur Lösung verwendeten Wassers von vornherein schon 0,061 Grammolekül Natriumacetat vorhanden ($M_2 = \text{Na}$), so ist:

$$M_2 = 0,061$$

und die bei der Sättigung vorhandene Silber- resp. Silberacetatmenge M_1 ist durch die Gleichung gegeben:

$$0,06^2 = M_1 (M_1 + 0,061),$$

aus der sich $M_1 = 0,037$ berechnet.

In rein wässriger Lösung, Fig. 2 oben, beträgt also die Konzentration von beiden Ionen

$$Z(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) = M_1 (\text{Ag}) = 0,06$$

und in der zweiten Lösung nach Zusatz von Natriumacetat, Fig. 2 unten, ist:

$$M_1(\text{Ag}) = 0,037; M_2(\text{Na}) = 0,061; Z(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) = M_1 + M_2 = 0,097.$$

Wie wir hiermit gesehen haben, lassen sich diese Gleichgewichtsverhältnisse mit Hülfe einer einfachen Gleichung zweiten Grades berechnen. Die Aufgabe lässt sich aber auch graphisch in einfacher Weise lösen, wie aus Fig. 3 hervorgeht. Errichtet man nämlich im Punkte O einer graden Linie OB das Lot $OC_{M_1Z} = 0,06$, stellt ferner diese Strecke

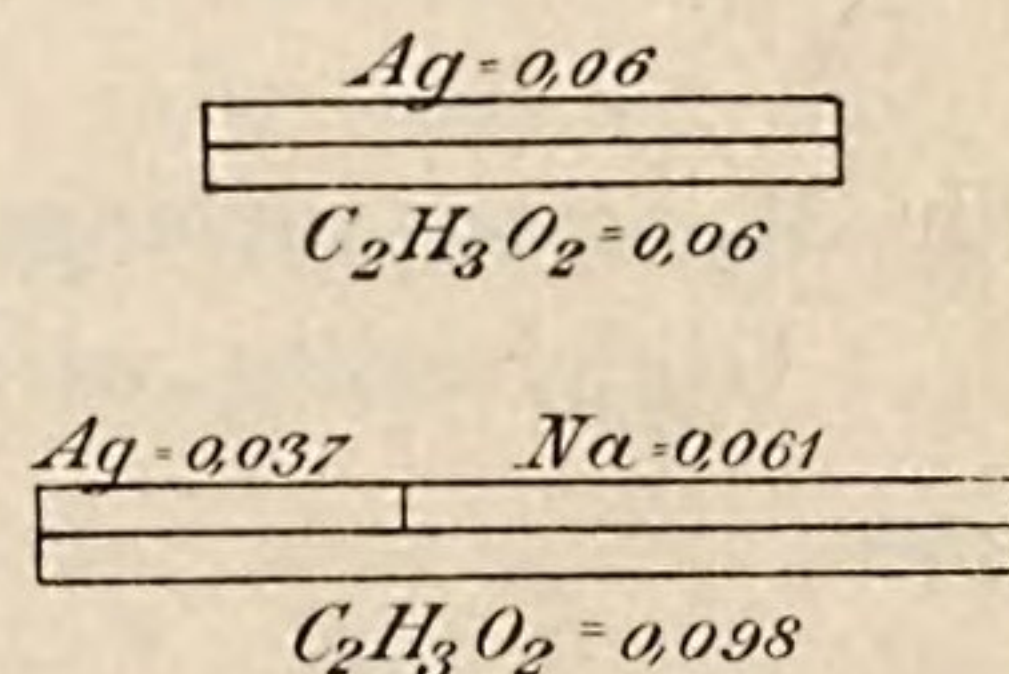


Fig. 2.

OB den Zusatz des Salzes $M_2Z = 0,061$ dar, und schlägt man von deren Mittelpunkt A einen Kreis mit dem Radius AC_{M_1Z} , so entspricht die Strecke OF der Grösse $M_1 = 0,037$.

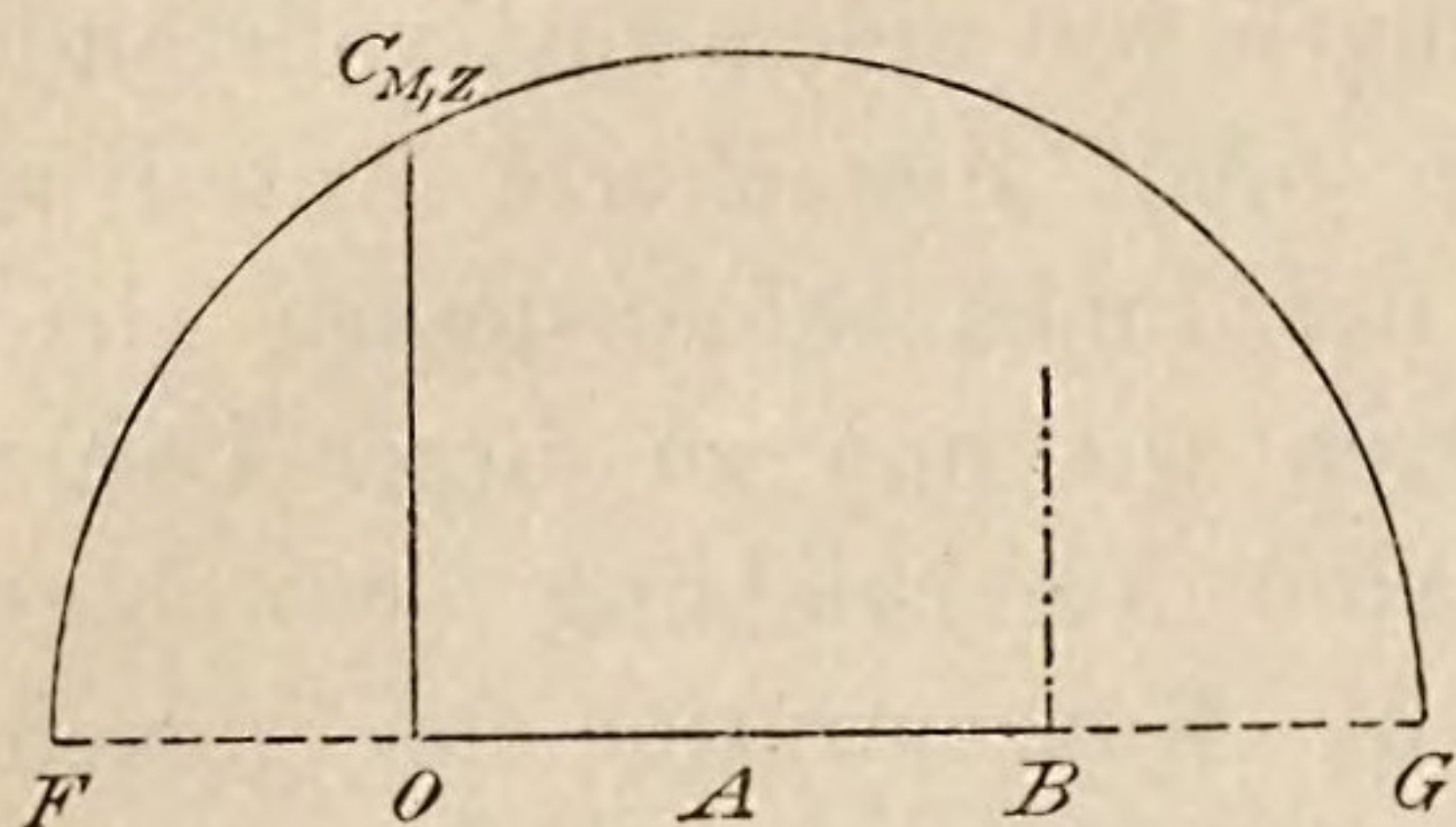


Fig. 3.

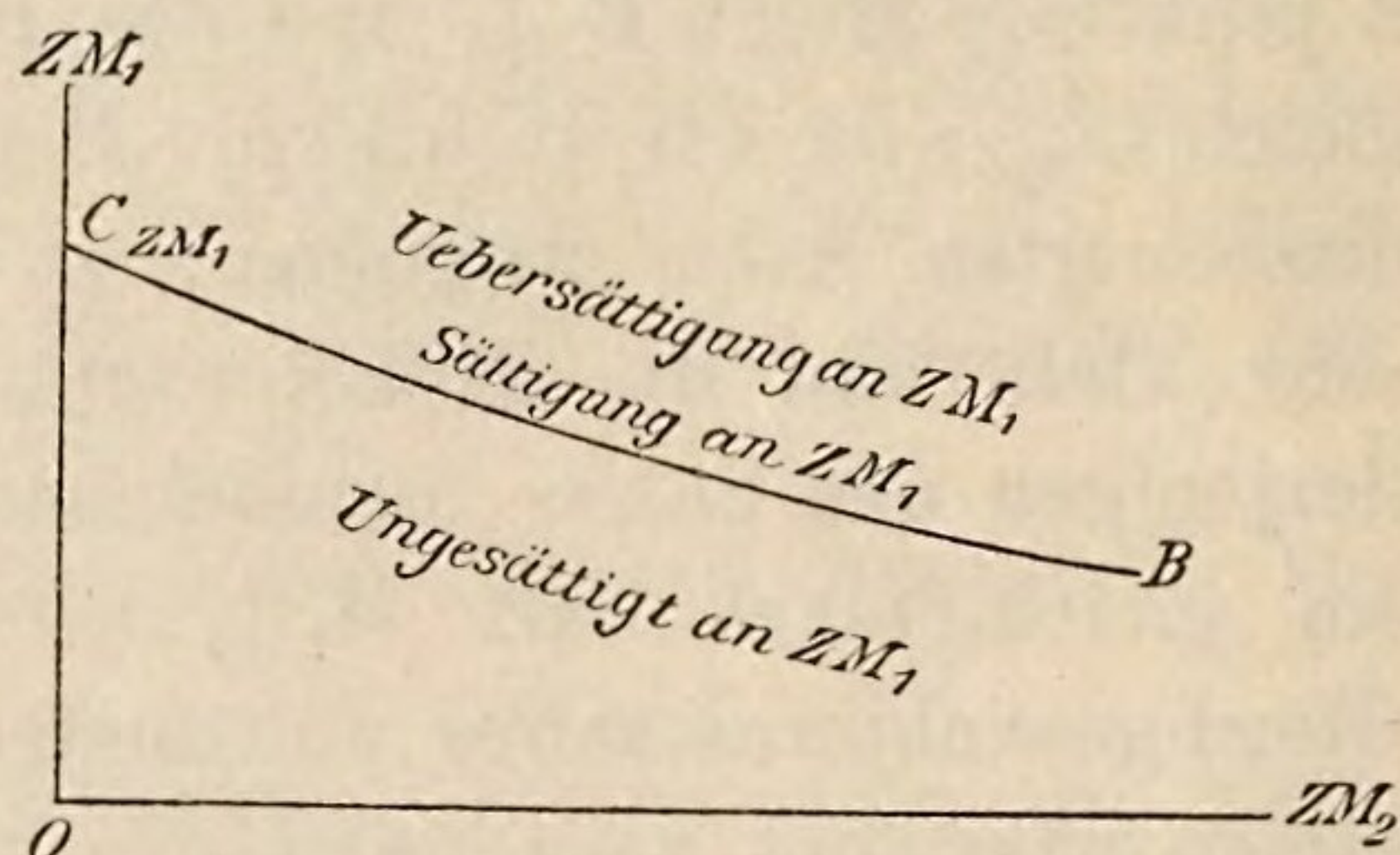


Fig. 4.

Es ist ja $\frac{FO}{OC_{M_1Z}} = \frac{OC_{M_1Z}}{OG}$ und demnach $OC_{M_1Z}^2 = OF \cdot OG$,

worin $OG = OB + BG = OB + OF = M_2 + M_1$.

Noch übersichtlicher gestalten sich die Verhältnisse, wenn man, wie es Noyes in der oben citierten Abhandlung that, in ein Koordinatensystem M_1 als Funktion von M_2 einträgt.

In Fig. 4 entspricht die Ordinatenaxe der Grösse M_1 und die Abscisse M_2 . Die zu M_2 gehörigen Werte von M_1 , welche man aus obiger Konstruktion erhält, bilden dann die Kurve $C_{ZM_1}B$, und diese stellt den Gehalt an M_1 resp. M_1Z einer gesättigten Lösung dieses Salzes bei steigendem Zusatz des Salzes M_2Z dar. Diese Kurve verläuft asymptotisch zur Abscissenaxe, d. h. bei steigendem Zusatz vom Salz M_2Z würde schliesslich alles ursprünglich in Lösung befindliche Salz M_1Z ausfallen, wie es auch die Gleichung

$$C_{M_1Z}^2 = M_1 (M_1 + M_2)$$

für $M_2 = \infty$ verlangt, wobei $M_1 = 0$ wird.

Gleichzeitig wird die Zeichenebene durch die Linie $C_{ZM_1}B$ in zwei Abschnitte geteilt, welche den Gebieten der in Bezug auf das Salz M_1Z übersättigten bez. ungesättigten Lösungen entsprechen.

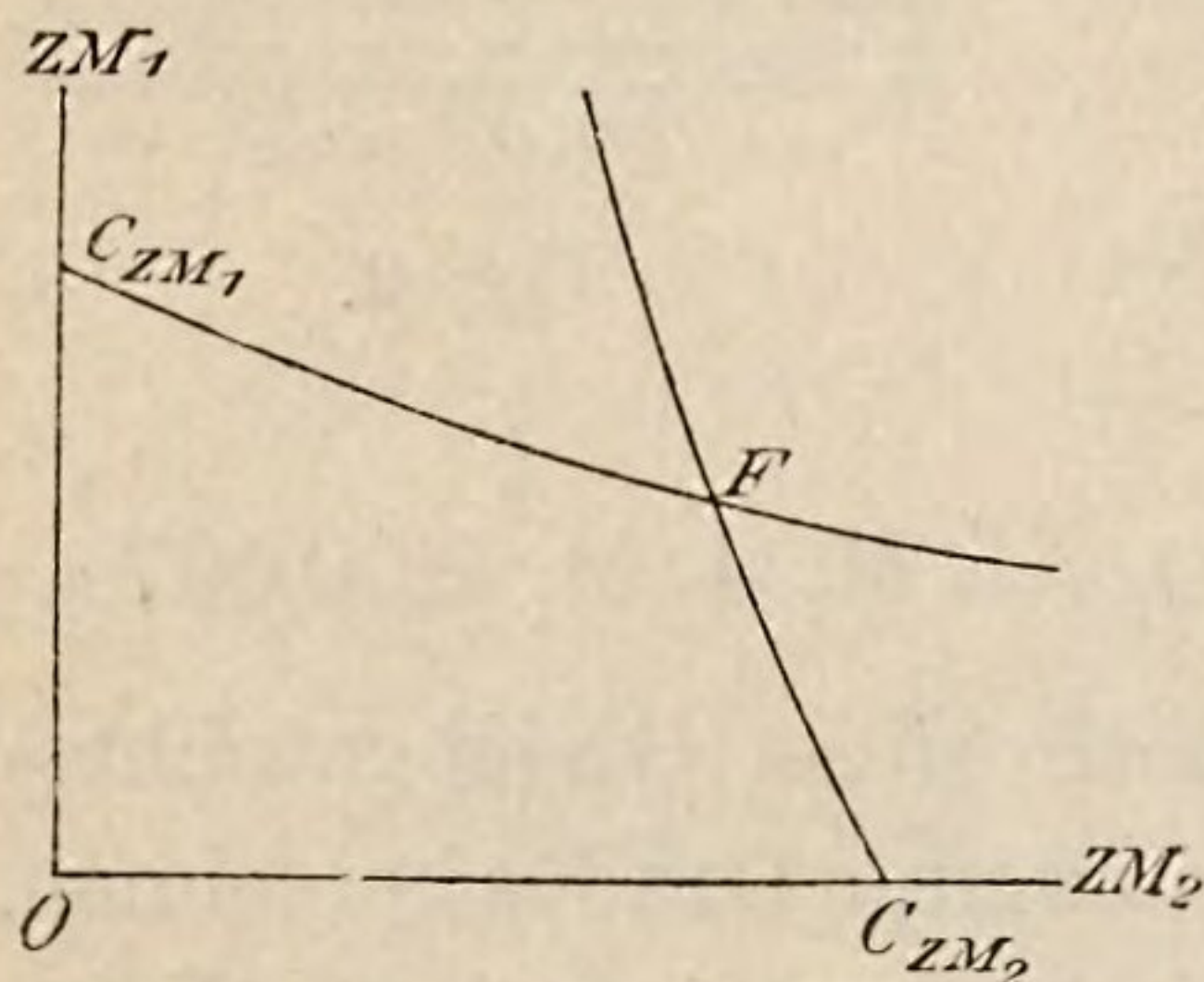


Fig. 5.

Zur Vervollständigung dieses Bildes soll schliesslich noch der Fall in Betracht gezogen werden, in welchem die Lösung auch an ZM_2 gesättigt ist.

Zu diesem Zwecke ist in obige Figur eine zweite Grenzlinie einzutragen (vergl. Fig. 5). Sie beginnt bei Sättigung an reinem ZM_2 in einem Punkte

C_{ZM_2} der Abscissenaxe und schneidet die Linie C_{ZM_1} B in F. Diesem Punkte F entspricht dann offenbar eine Sättigung in Bezug auf beide Salze ZM_1 und ZM_2 , wobei die Bedingungen für folgende Gleichungen erfüllt sein müssen:

$$M_1(M_1 + M_2) = C_{ZM_1}^2, \quad M_2(M_1 + M_2) = C_{ZM_2}^2.$$

Sind uns die Grössen C_{ZM_1} und C_{ZM_2} , also die Löslichkeit beider Salze, gegeben, so können wir die zum Punkt F gehörigen Werthe für M_1 und M_2 wiederum durch Konstruktion finden. Addiert man nämlich die beiden Gleichungen und setzt $Z = M_1 + M_2$, so ist:

$$Z^2 = C_{ZM_1}^2 + C_{ZM_2}^2.$$

In Figur 6 entspricht also, falls $OA = C_{ZM_1}$ und $OB = C_{ZM_2}$ genommen wird, die Linie AB dem Wert von Z, d. h. der Summe der negativen Ionen, während durch das Lot OP die Bruchteile M_1 und M_2 erhalten werden. Da $AP:AO = AO:AB$, ist $AP = \frac{(AO)^2}{BA} = \frac{C_{ZM_1}^2}{M_1 + M_2} = M_1$, und demnach $BP = M_2$.

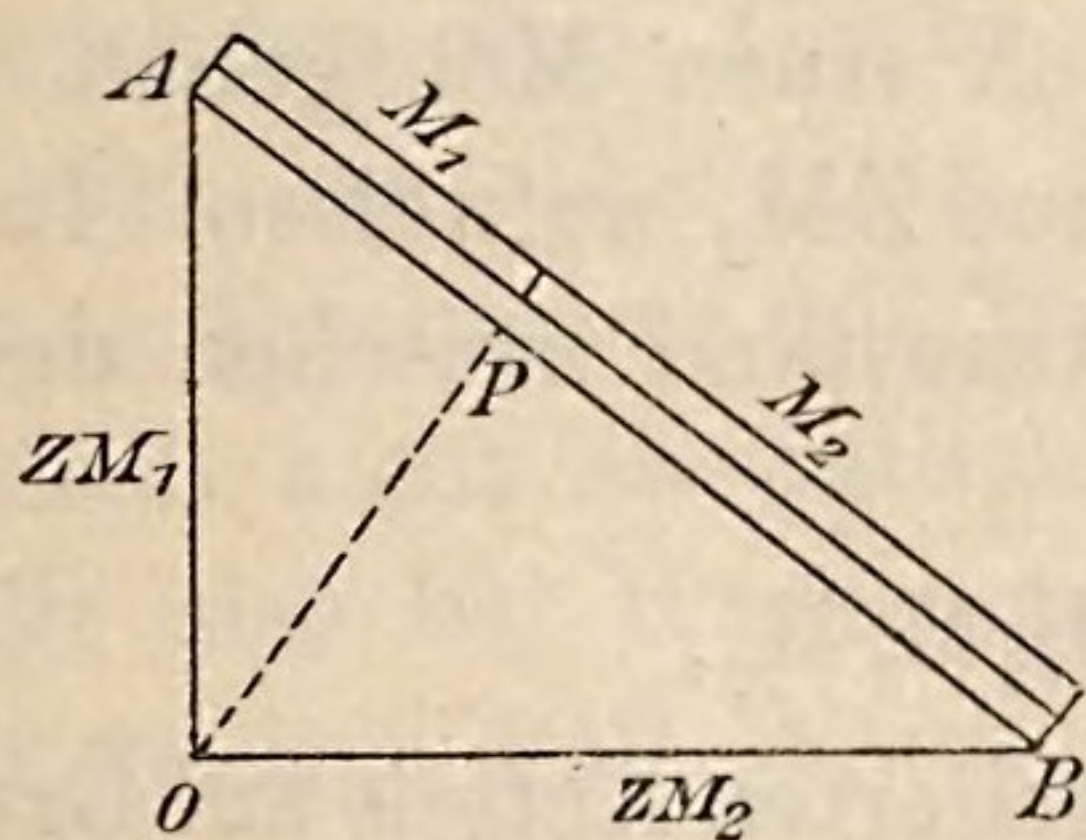


Fig. 6.

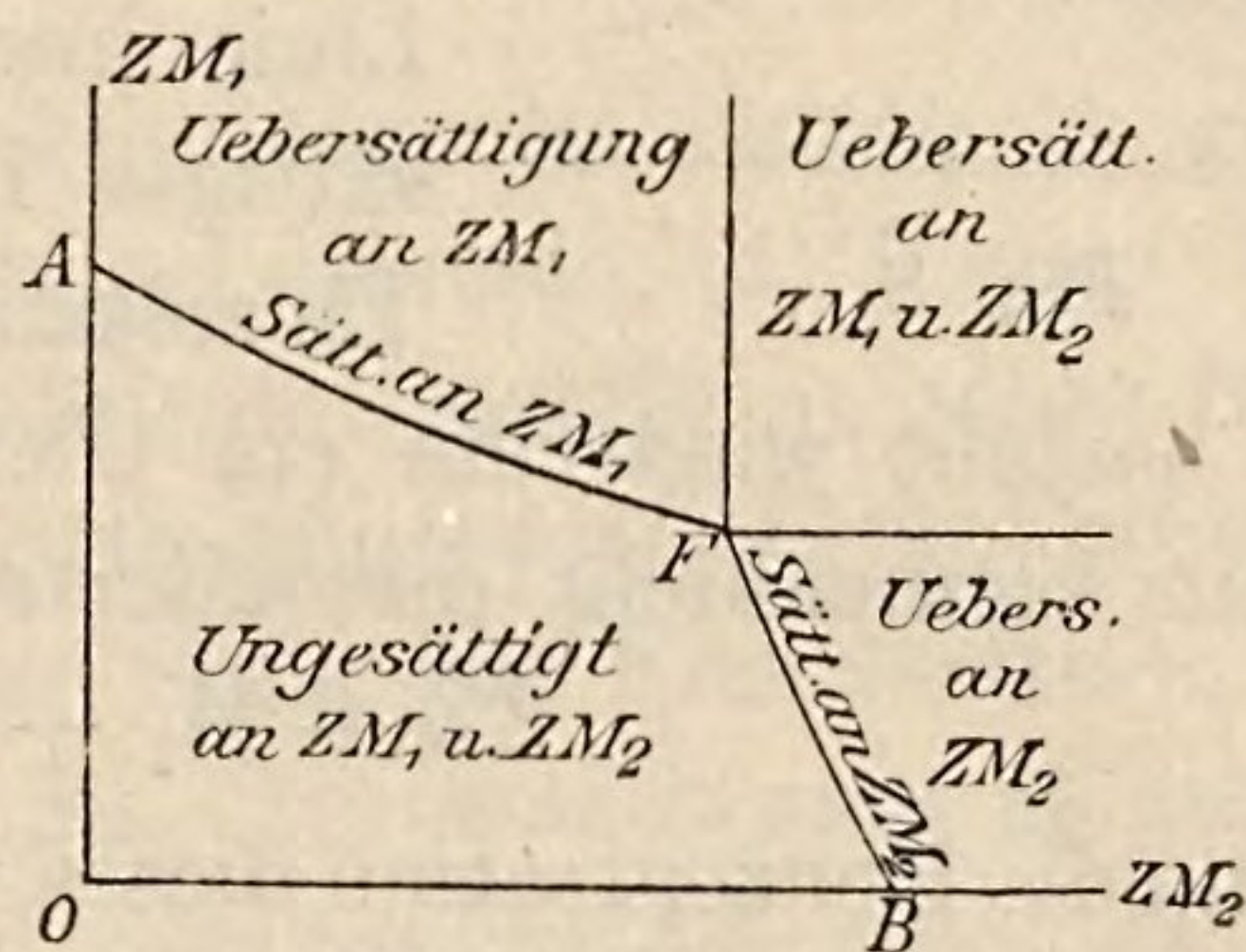


Fig. 7.

Berücksichtigen wir nun, dass die Verlängerungen der Linien $C_{ZM_1}F$ und $C_{ZM_2}F$ über F hinaus im Übersättigungsgebiete des Salzes ZM_2 beziehentlich ZM_1 liegen, so wird die ganze Sachlage, falls instabile Zustände ausgeschlossen sind, durch Fig. 7 wiedergegeben. Die Bezeichnung ist dieselbe geblieben wie in Fig. 5, nur ist an Stelle von C_{ZM_1} der Buchstabe A und für C_{ZM_2} der Buchstabe B getreten. Das ganze von den Ordinaten begrenzte Zeichenfeld wird dann durch die Linie AFB in zwei Teile zerlegt, von denen AFBO den ungesättigten und der andere den übersättigten Zuständen entspricht. Letzterer zerfällt ferner durch eine horizontale und eine vertikale Linie, welche in F zusammen treffen, in drei Unterabteilungen, welche die Übersättigungsgebiete für das Salz ZM_1 resp. ZM_2 und beide zugleich umfassen, wie aus der Zeichnung leicht ersichtlich ist.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass obige Betrachtungen auch dann zum gleichen Resultate führen, wenn nur teilweise elektro-

lytische Dissociation anzunehmen ist. In diesem Falle ändern die Kurven AF und BF ihre Richtung und laufen der Ordinate resp. Abscisse immer mehr und mehr parallel.

2. Verhältnisse bei konstanter Temperatur. Auftreten eines Doppelsalzes.

In ganz ähnlicher Weise lässt sich auch die Zusammensetzung einer an Doppelsalz gesättigten Lösung graphisch darstellen. Ist dieselbe nur an Doppelsalz ohne überschüssiges Einzelsalz gesättigt, so sind,

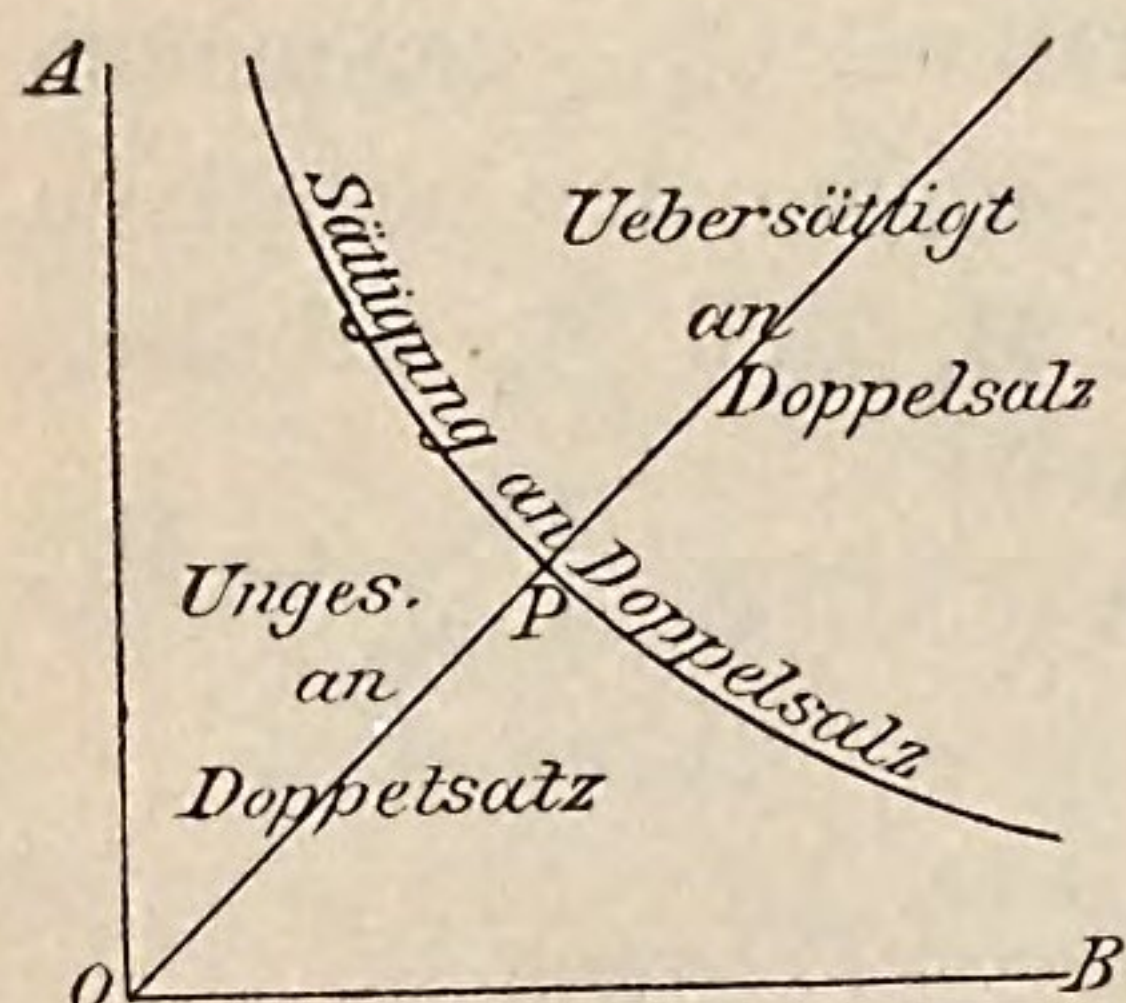
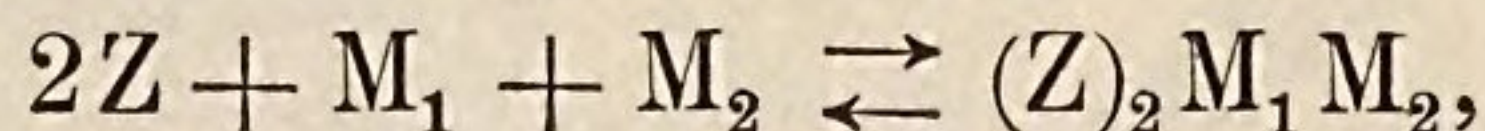


Fig. 8.

entsprechend der Zusammensetzung $(Z)_2 M_1 M_2$ die Mengen von ZM_1 und ZM_2 äquivalent, d. h. als gleiche Stücke auf OA und OB in Figur 8 aufzutragen. Die Sättigung an Doppelsalz wird dann durch irgend einen Punkt P dargestellt, der auf einer mitten durch den Winkel AOB gehenden Linie liegt. Ferner kann die an Doppelsalz gesättigte Lösung auch einen Mehrgehalt an den Einzelsalzen ZM_1 und ZM_2 aufweisen. In beiden

Fällen besteht wiederum ein Gleichgewichtszustand zwischen den Ionen und dem kleinennicht dissociierten Anteil:



und wenn die Konzentration dieses nicht dissociierten Anteils auf Grund der Sättigung an Doppelsalz eine Konstante ist, muss es auch das Produkt der Ionenkonzentrationen $Z^2 M_1 M_2$ sein. Wird nun als Einheit der Konzentration, bei alleiniger Anwesenheit von Doppelsalz, die Menge $(Z)_2 M_1 M_2$ in Gramm, also das Grammmolekül, pro Liter angenommen, und wird diese Konzentration bei der Sättigung durch C_D vorgestellt, so sind unter diesen Umständen die Ionenkonzentrationen: $Z = 2 C_D$, $M_1 = M_2 = C_D$ und demnach das Ionenprodukt $Z^2 M_1 M_2 = 4 C_D^4$.

Ist nun ein Einzelsalz im Überschuss vorhanden, so gilt der Konstanz dieses Produkts entsprechend die Gleichung:

$$4 C_D^4 = Z^2 M_1 M_2 = (M_1 + M_2)^2 M_1 M_2$$

oder:

$$M_1 M_2 = \left(\frac{2 C_D^2}{M_1 + M_2} \right)^2.$$

Dieser Gleichung entspricht eine Kurve, die symmetrisch in Bezug auf OP in zwei Abschnitte zerfällt, je nachdem ein Mehrgehalt an ZM_1 oder ZM_2 vorhanden ist. Die Form der Kurve ist von der einer gleichschenkeligen Hyperbel nicht weit entfernt; sie würde damit

zusammenfallen, falls $M_1 + M_2$ konstant wäre. Diese Kurve zerlegt, wie aus Figur 8 ersichtlich ist, die Zeichenebene wiederum in zwei Abteilungen, die einer Über- resp. Untersättigung an Doppelsalz entsprechen.

Kombiniert man jetzt das für die beiden Einzelsalze erhaltene Kurvensystem mit der eben für das Doppelsalz erhaltenen Kurve, so sind zwei Hauptfälle zu unterscheiden, die durch die Figuren 9 und 10 wiedergegeben sind.

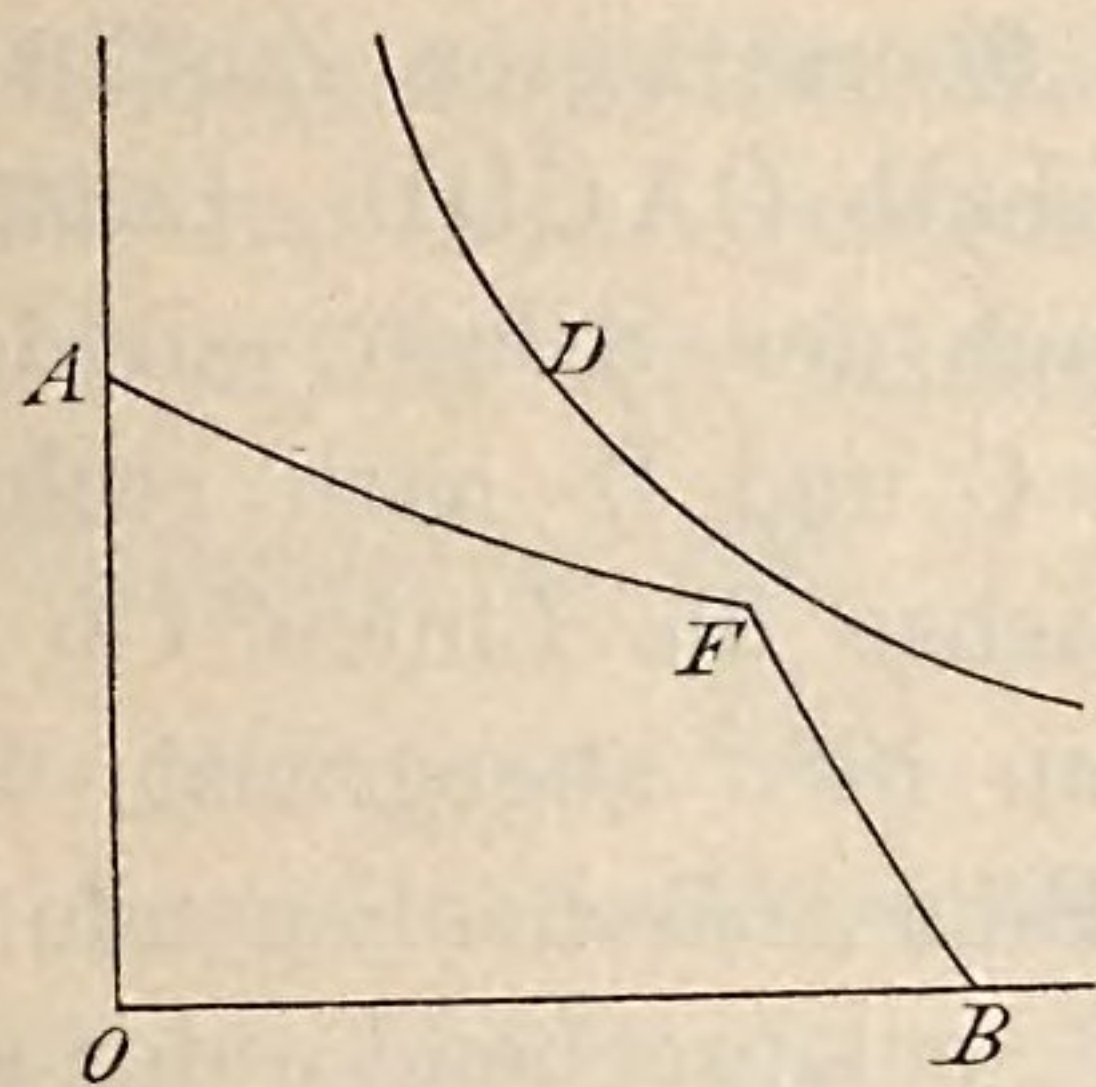


Fig. 9.

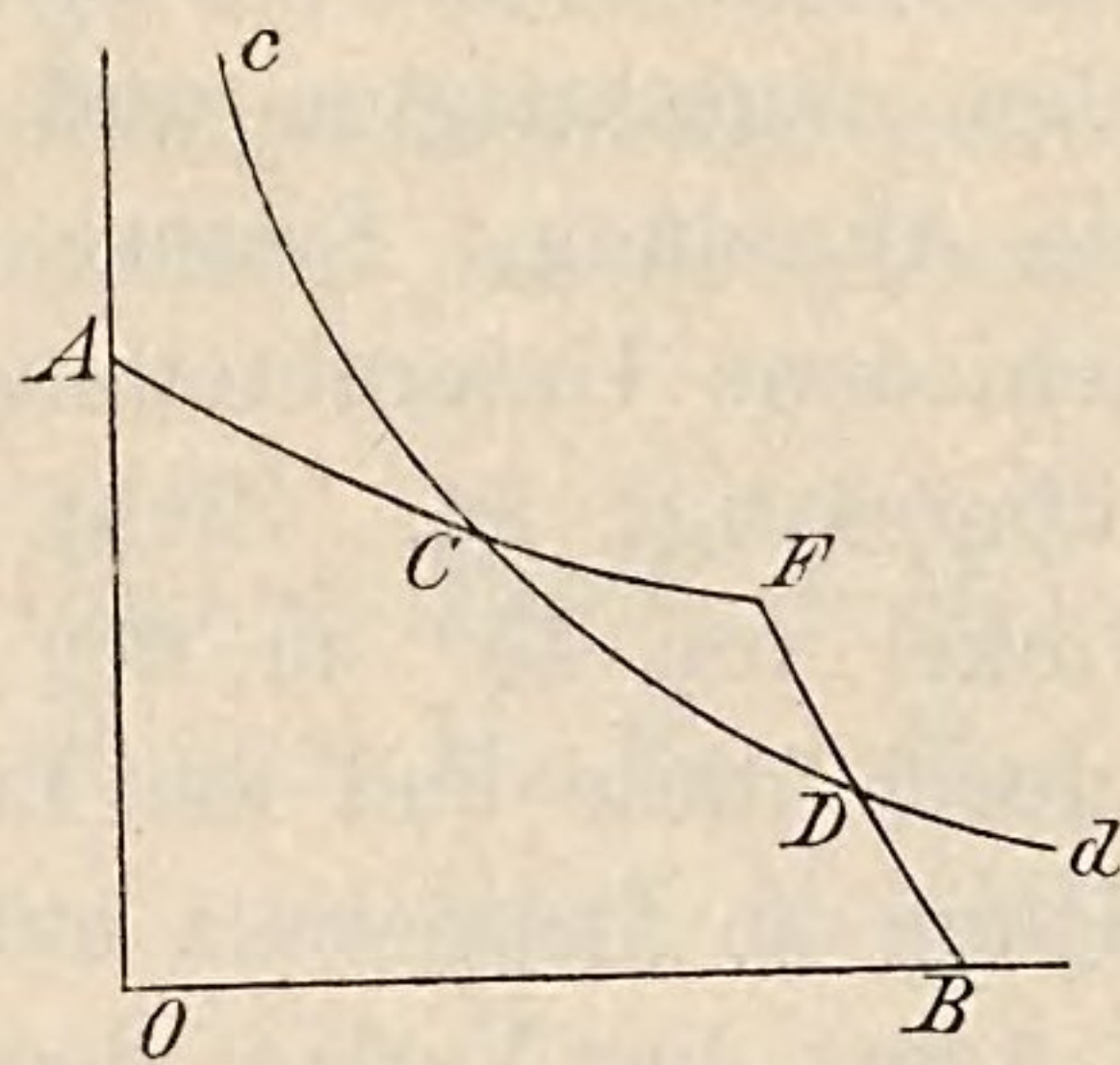


Fig. 10.

Im ersten Fall (Figur 9) liegt die Doppelsalzkurve D ganz im Gebiet der an Einzelsalz übersättigten Lösungen, d. h. das Doppelsalz ist in Berührung mit Wasser instabil und zerfällt in seine Bestandteile, wenn nicht absichtlich ein Übersättigungszustand befördert wird, jedenfalls also bei Berührung mit einer Spur der Einzelsalze.

Im zweiten Fall (Figur 10) geht die Doppelsalzkurve D durch das Liniensystem AFB der Einzelsalze und durchschneidet dasselbe in zwei Punkten C und D.

Wir haben es dann im Punkte F, wo gleichzeitig Sättigung an beiden Einzelsalzen vorliegt, mit einem in Bezug auf das Doppelsalz übersättigten Zustande zu thun. Dieses wird sich ausscheiden, sobald man durch Berühren mit kleinen Mengen des festen Salzes Anlass dazu giebt; die Einzelsalze sind dem Doppelsalze gegenüber instabil resp. wandeln sich in dieses um.

Werden in Figur 10 die in den Übersättigungsgebieten liegenden Kurvenstücke fortgelassen, also:

CFD wo Übersättigung an Doppelsalz vorliegt,

Cc „ „ „ ZM_1 „

Dd „ „ „ ZM_2 „

so bleibt die Grenzkurve ACDB (Figur 11) übrig, welcher folgende Zustände entsprechen:

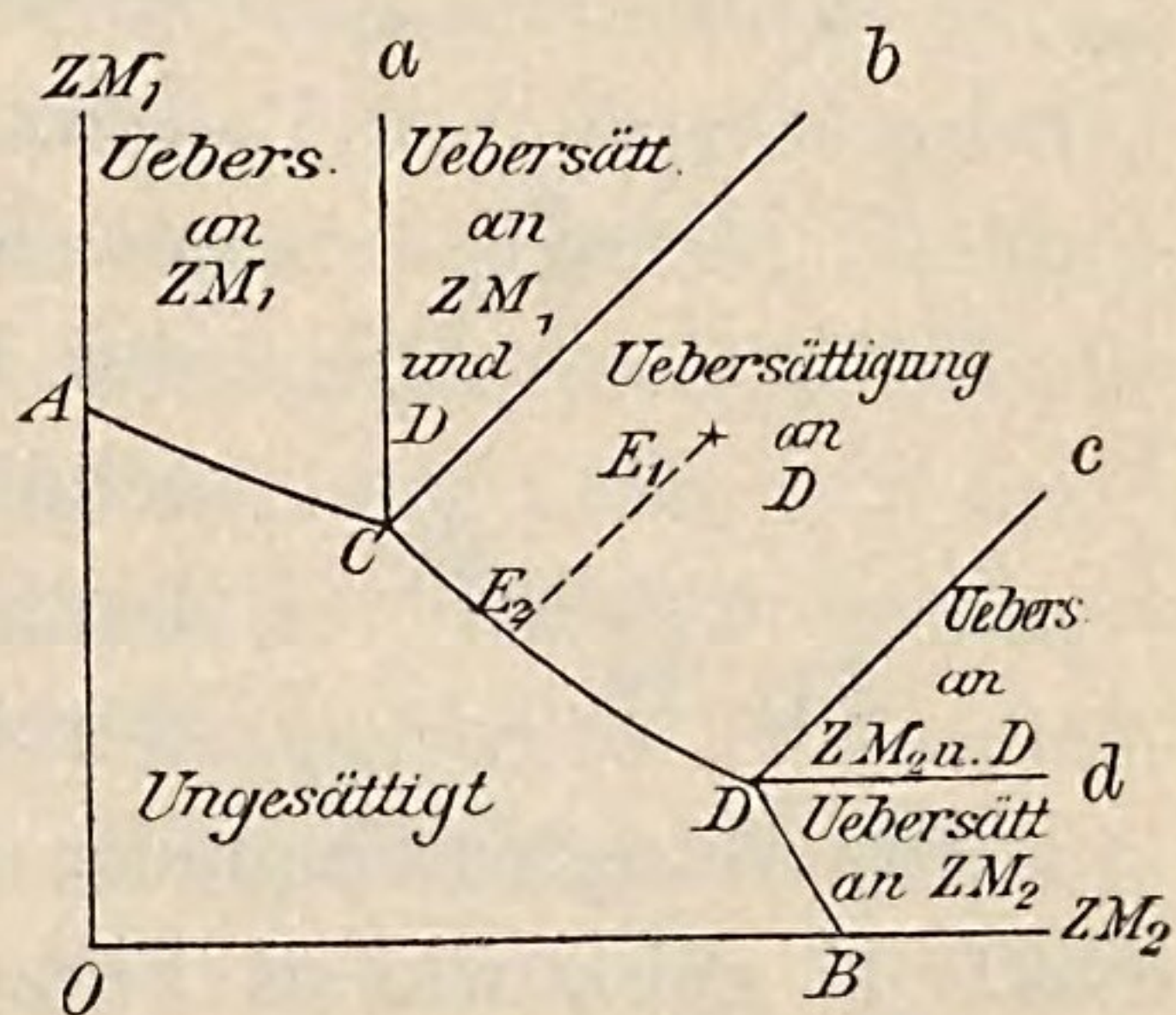


Fig. 11.

A	Sättigung an ZM_1 allein
AC	„ „ ZM_1 bei steigender Anwesenheit von ZM_2
C	„ „ ZM_1 und Doppelsalz
CD	„ „ Doppelsalz bei steigender Anwesenheit von ZM_2
D	„ „ Doppelsalz und ZM_2
DB	„ „ ZM_2 bei abnehmender Anwesenheit von ZM_1
B	„ „ ZM_2 allein.

Die ganze Zeichenebene zerfällt wiederum durch die Grenze ACDB in eine den ungesättigten und eine den übersättigten Zuständen entsprechende Abteilung. Erstere liegt innerhalb OACDB. Letztere enthält verschiedene Unterabteilungen, je nach den Salzen, an denen die Lösung übersättigt ist. Zieht man von C und D nach rechts unter einem Winkel von 45° zu der Abscissenachse die Linien Cb und Dc, so wird durch diese und die Linie CD ein Feld abgegrenzt, das einer Übersättigung an Doppelsalz entspricht. Eine zwischenliegende Konzentration E_1 kehrt dem Verlauf der Linie E_1E_2 entsprechend unter alleiniger Ausscheidung von Doppelsalz zur normalen Sättigung zurück. Aus eben denselben Gründen liegt rechts von BD zwischen BZM_2 und einer vom Punkt D aus parallel zu ihr gezogenen Linie Dd ein Feld, in dem die Lösung an ZM_2 übersättigt ist. Andererseits liegt oberhalb AC zwischen AZM_1 und einer von C nach oben gezogenen Parallelen Ca ein Gebiet der Übersättigung an ZM_1 . Schliesslich bleiben noch die beiden Zwischenstücke aCb und cDd übrig, welche einer gleichzeitigen Übersättigung an zwei Salzen entsprechen: Doppelsalz und ZM_1 resp. Doppelsalz und ZM_2 .

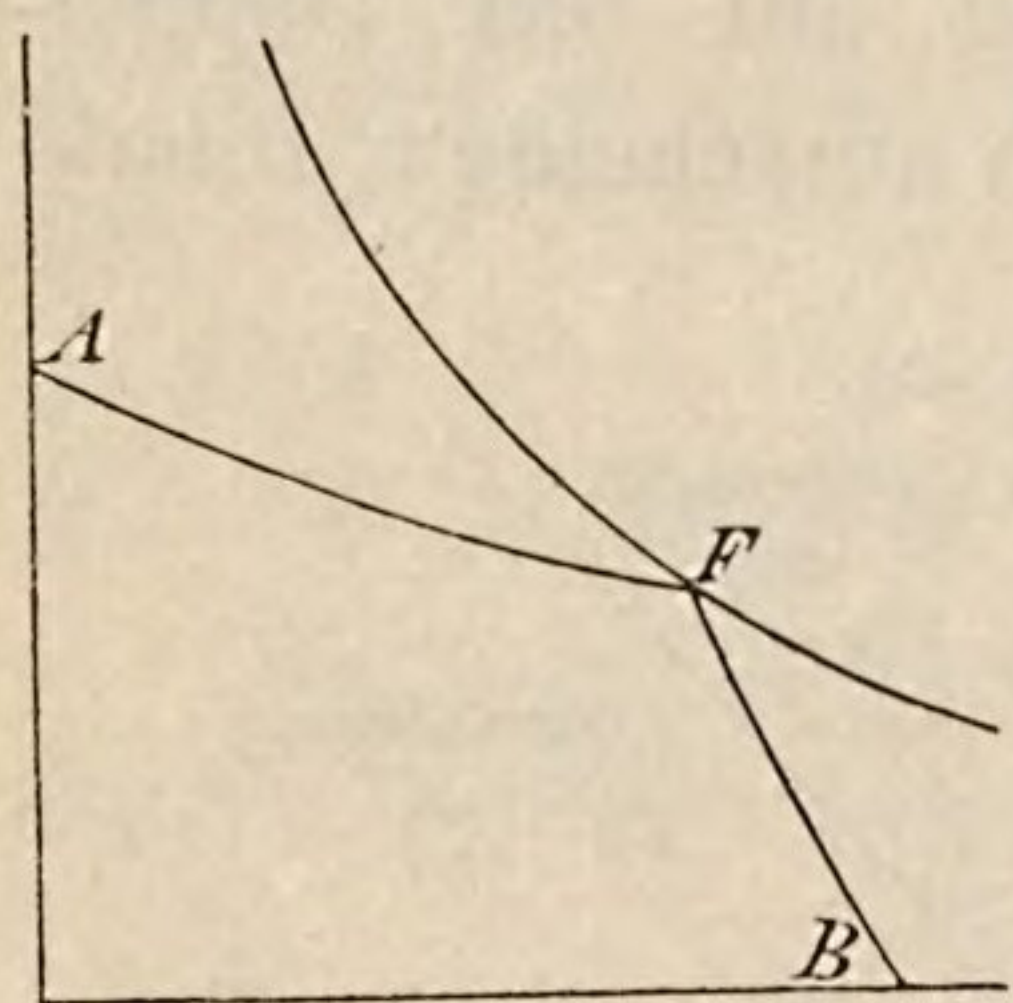


Fig. 12.

Umwandlungstemperatur. Umwandlungsintervall. Zwischen den eben beschriebenen extremen Fällen, der Instabilität des Doppelsalzes und derjenigen der Einzelsalzmischung in Berührung mit gesättigter Lösung, liegen zwei Grenzfälle, die eintreten, wenn die Kurvensysteme, des Doppelsalzes einerseits und der Einzelsalze andererseits, gegen einander verschoben werden. Eine solche Verschiebung kann, beiläufig bemerkt, in einem und demselben Falle durch Temperaturänderung bewirkt werden.

Die Hapterscheinung tritt auf, wenn die Doppelsalzkurve gerade durch F geht, wie es Figur 12 zeigt. Aus einem solchen Zusammenreffen folgt, dass in der durch den Punkt F dargestellten Lösung das Doppelsalz und seine Komponenten gleichzeitig in fester Form nebeneinander vorhanden sein können. Selbstverständlich ist ein derartiger

Zustand an eine bestimmte Temperatur gebunden, da diese die Löslichkeit von Doppel- und Einzelsalz ungleich beeinflusst und sich infolgedessen die Kurven dieser Salze bei Temperaturwechsel im allgemeinen in verschiedener Weise verschieben, sodass wiederum einer von den in Figur 9 und 10 dargestellten Zuständen auftritt, d. h. Instabilität des Doppelsalzes oder Instabilität der Salzmischung. Beim Überschreiten dieser Temperatur in dem einen oder anderen Sinne findet also eine Umwandlung statt; daher die Bezeichnung: Umwandlungstemperatur.

Die Bedingung, woran diese Umwandlungstemperatur geknüpft ist, ergibt sich aus einer geeigneten Kombination der drei Beziehungen, welche in F erfüllt sein müssen:

$$\begin{array}{llll} \text{Die Sättigung an } ZM_1 & \text{verlangt: } C_{M_1Z}^2 = M_1(M_1 + M_2) \\ \text{„ „ „ } ZM_2 & \text{„ } C_{M_2Z}^2 = M_2(M_1 + M_2) \\ \text{„ „ „ Doppelsalz „ } & 4 C_D^4 = (M_1 + M_2)^2 M_1 M_2. \end{array}$$

$$\text{Demnach ist: } 2 C_D^2 = C_{M_1Z} C_{M_2Z}.$$

Die gleichzeitige Existenzfähigkeit von Doppel- und Einzelsalzen ist also an eine Beziehung der Löslichkeiten dieser Salze gebunden. Enthält z. B. bei 20° die gesättigte Lösung von M_1Z 10 Mol., von M_2Z 5 Mol. und die des Doppelsalzes ebenfalls 5 Mol. pro Liter, so liegt in diesem Falle die Umwandlungstemperatur eben bei 20°, da die Gleichung erfüllt ist:

$$2 \times 5^2 = 10 \times 5.$$

Die zweite Erscheinung besteht darin, dass, nachdem das Doppelsalz bei der Umwandlungstemperatur Existenzfähigkeit in Berührung mit den Einzelsalzen und deren gesättigter Lösung erlangt hat, dennoch bei dieser Temperatur ein teilweiser Zerfall eintritt, wenn das Doppelsalz mit Wasser allein in Berührung kommt. Dies geht aus Fig. 13 hervor. Der Punkt für die Sättigung an Doppelsalz allein liegt bei der Umwandlungstemperatur in p_1 , d. h. in einem Gebiet, in dem die Lösung in Bezug auf M_1Z übersättigt ist. In Berührung mit Wasser wird also dieses Salz unter teilweisem Zerfall des Doppelsalzes zur Ausscheidung kommen, ein Überschuss von M_2Z häuft sich in der Lösung an, deren Zusammensetzung sich der Linie p_1F entlang ändert, und der Endzustand ist in F erreicht. Welche Bedingungen sichern also die völlige Stabilität des Doppelsalzes? Offenbar muss dazu der auf OP gelegene Punkt der Doppelsalzkurve, welche der einfachen Sättigung an Doppelsalz entspricht, innerhalb der Begrenzungslinie AFB fallen. Dem Grenzzustand, wo dies eben stattzufinden anfängt, entspricht demnach die durch den Punkt p_2 gehende Doppelsalzkurve. In einem bestimmten Falle werden diese Bedingungen

wiederum nur bei einer einzigen Temperatur erfüllt sein. Von dieser Temperatur an beginnt in einer Richtung verlaufend der Zerfall des Doppelsalzes in Berührung mit Wasser, und zwar geschieht dieser teilweise Zerfall nur unter Ausscheidung eines seiner Bestandteile; weitergehend wird endlich die Umwandlungstemperatur erreicht, wo die völlige Spaltung eintritt. Das zwischen diesen beiden Stufen liegende Intervall ist sehr zweckmässig als „Umwandlungsintervall“ bezeichnet worden¹⁾.

Es sei noch hinzugefügt, dass die beginnende völlige Stabilität durch folgende Bedingungen festgelegt ist:

$$\begin{aligned} \text{Sättigung an } M_2Z & \quad \text{verlangt } (M_1 + M_2)M_2 = C_{M_2Z}^2, \\ \text{„ „ Doppelsalz „} & \quad (M_1 + M_2)^2 M_1 M_2 = 4C_D^4 \\ & \quad \text{und dazu } M_1 = M_2, \end{aligned}$$

also:

$$2C_D^2 = C_{M_2Z}^2.$$

Da die Umwandlungstemperatur durch die Gleichung bedingt ist:

$$2C_D^2 = C_{M_1Z}C_{M_2Z},$$

wird die Grösse des Umwandlungsintervalls durch die Differenz von $C_{M_2Z}^2$ und $C_{M_1Z}C_{M_2Z}$, also durch diejenige von C_{M_2Z} und C_{M_1Z} , d. h. durch die Differenz der Löslichkeiten der Einzelsalze bestimmt. Dies geht auch unmittelbar aus der Fig. 13 hervor. Falls nämlich die Differenz von OB und OA eine bedeutende ist, liegt F weit von der Mittellinie OP entfernt, d. h. das Umwandlungsintervall ist sehr gross.

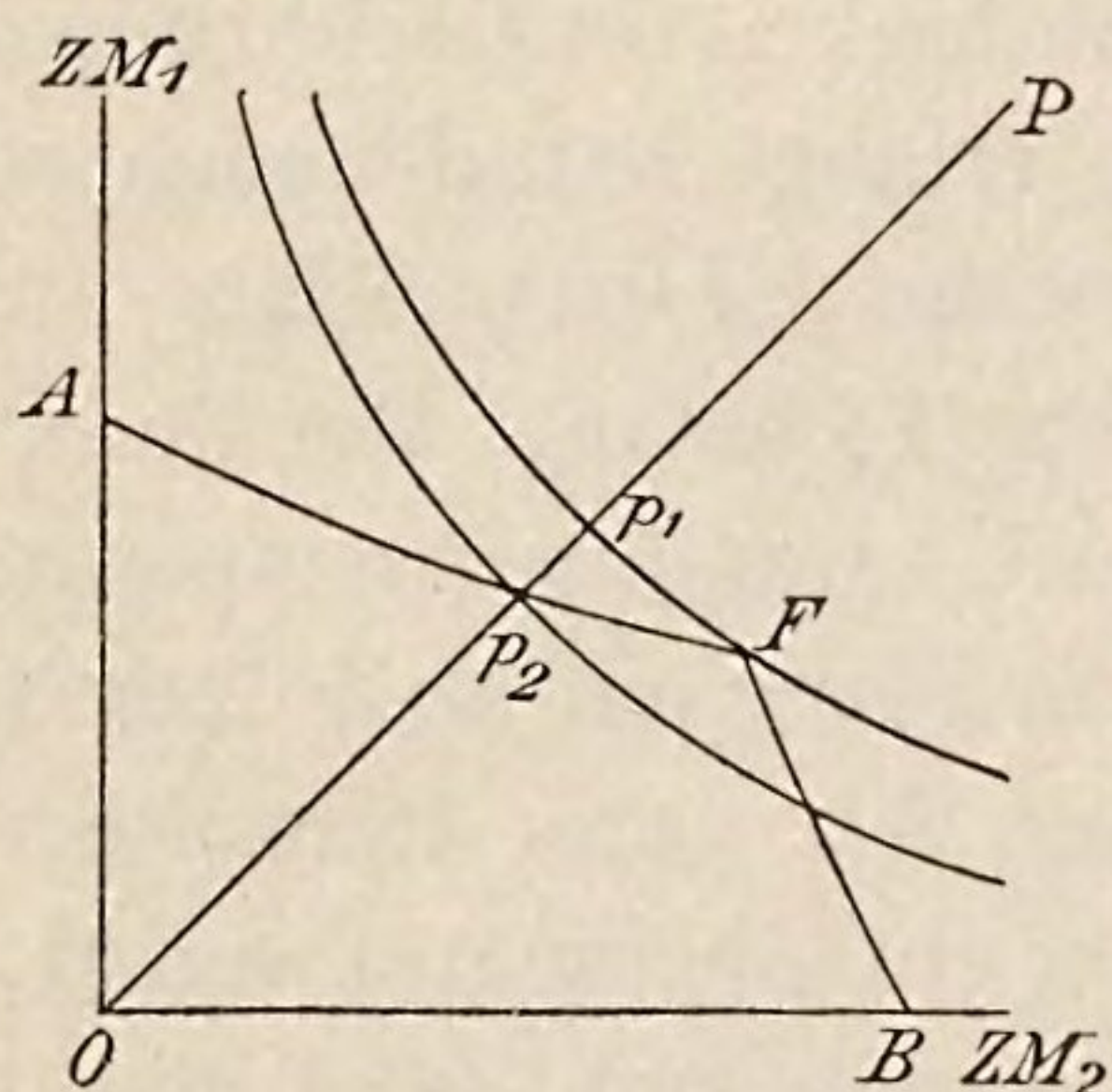


Fig. 13.

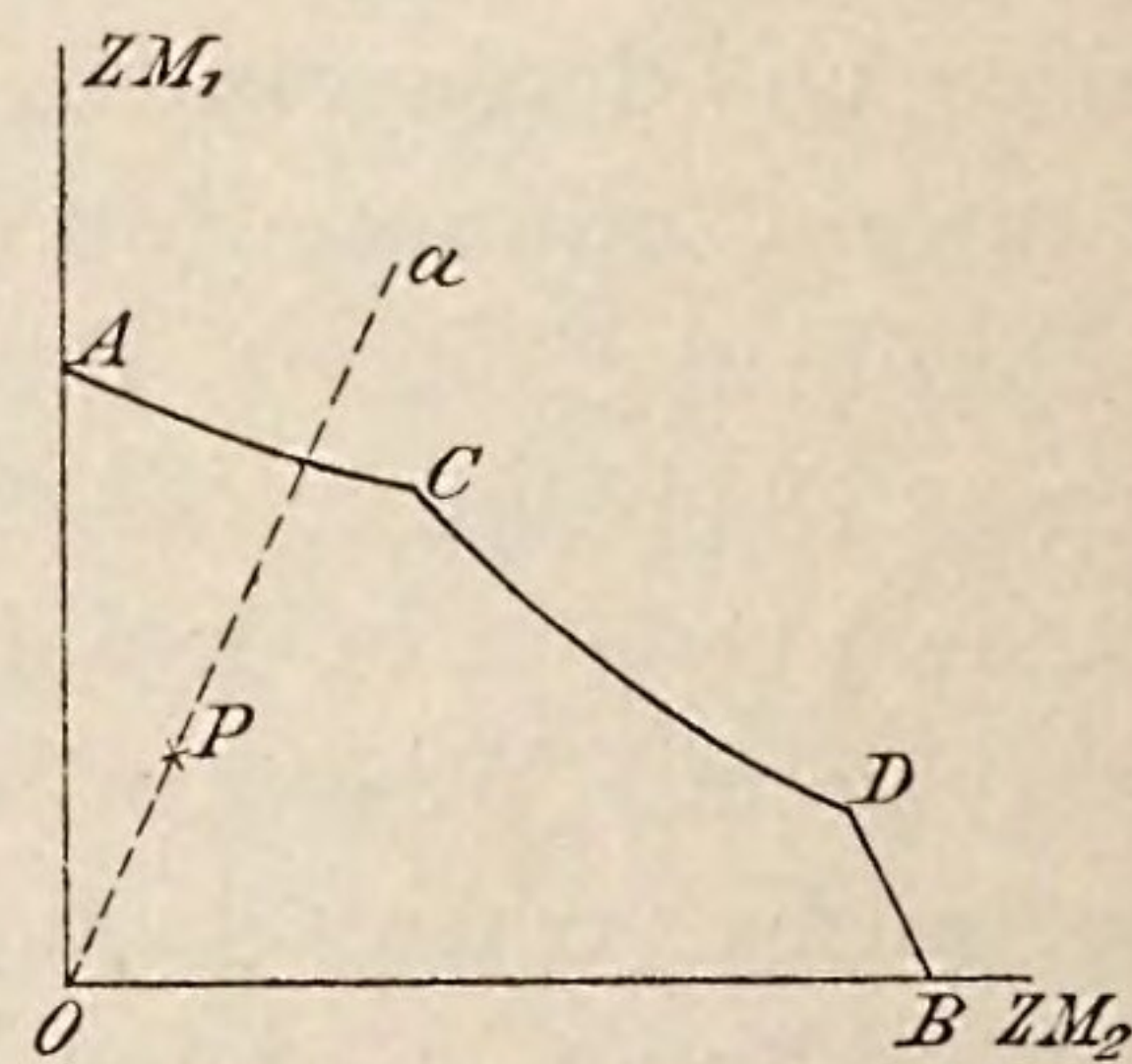


Fig. 14.

Das Auskristallisieren bei konstanter Temperatur. Welche Verhältnisse beim Eindampfen einer ungesättigten Lösung eintreten, lässt sich graphisch leicht veranschaulichen, wenn wir in Figur 14 von der Lösung ausgehen, die einem Punkt P innerhalb der Begrenzungs-

¹⁾ Meyerhoffer, Zeitschr. f. physik. Ch. 5, 97.

linie OACDB entspricht. Wird diese Lösung durch Eindampfen eingeengt, so steigern sich zunächst die Konzentrationen von ZM_1 und ZM_2 entsprechend der Linie $P\alpha$, welche von O aus durch P geht, ohne dass an ihrem gegenseitigen Verhältnis etwas geändert wird. Welches Salz schliesslich auskrystallisiert, entspricht dem Kurvenstück, das durch $P\alpha$ geschnitten wird. Die Konzentration ändert sich dann der Kurve entlang in einer Richtung, die von dem Salze bedingt wird, welches sich ausscheidet.

Ist Doppelsalzbildung ausgeschlossen, fehlt also das Stück CD, und schneiden sich die Kurven AC und BD in F (Fig. 7 S. 7), so kommt zunächst eins der Salze zur Ausscheidung, die Konzentration ändert sich der Kurve entlang nach F zu, wo schliesslich beide Salze bei gleichbleibender Konzentration (die ja wie oben bemerkt durch die Anwesenheit dieser beiden Salze bedingt ist, vergl. S. 7) bis zum gänzlichen Eintrocknen auskrystallisieren.

Ist das Doppelsalz existenzfähig, und arbeitet man z. B. mit dessen reiner Lösung, so hängt das Resultat wesentlich davon ab, ob man sich im Umwandlungsintervall befindet oder nicht. Ausserhalb des Umwandlungsintervalls krystallisiert einfach Doppelsalz ganz rein bis zum Schluss aus.

Innerhalb des Umwandlungsintervalls scheidet sich zunächst das eine der Einzelsalze z. B. in Fig. 14 ZM_1 aus, und die Zusammensetzung der Lösung ändert sich der Kurve entlang bis dahin, wo neben ZM_1 das Doppelsalz auftritt. Von nun an bleibt die Konzentration konstant, und zwar ist sie durch folgende Bedingungen festgelegt:

$$\text{Anwesenheit von } ZM_1 \text{ erfordert } (M_1 + M_2) M_1 = C_{ZM_1}^2,$$

$$\text{„ „ Doppelsalz „ } (M_1 + M_2)^2 M_1 M_2 = 4 C_D^4.$$

Um diese Konzentration inne zu halten, muss, unter Ausscheidung von Doppelsalz, das anfangs ausgeschiedene Einzelsalz ZM_1 aufgezehrt werden, bis beim gänzlichen Eintrocknen nur Doppelsalz übrig bleibt.

Soll schliesslich das Doppelsalz innerhalb des Umwandlungsintervalls ohne Beimischung von Einzelsalz rein zur Krystallisation gelangen, so muss für einen Überschuss eines der Einzelsalze gesorgt werden, und zwar derart, dass die relativen Mengen von $M_1 Z$ und $M_2 Z$ zwischen C und D liegen. Am vorteilhaftesten ist für den Fall, dass ZM_2 im Überschuss ist, eine Zusammensetzung unweit C, weil sich beim Auskrystallisieren des Doppelsalzes die Konzentrationen in der Richtung nach D hin ändern und demnach eine Verunreinigung durch das überschüssig zugesetzte Salz ZM_2 am längsten ausbleibt. In die Mutterlauge kann eventuell von neuem und zwar beliebig oft ein Gemisch der

Einzelsalze von der Zusammensetzung des Doppelsalzes eingetragen werden, um ununterbrochen reines Doppelsalz zu gewinnen.

B. Einfluss der Temperatur.

Zieht man auch die Änderung der Temperatur mit in Betracht, so wird die graphische Darstellung am besten in der Weise abgeändert, dass senkrecht zu den bisher für ZM_1 und ZM_2 benutzten Axen eine dritte als Temperaturaxe beigelegt wird. Die Konzentrationen von ZM_1 und ZM_2 werden dann in vertikaler und horizontaler Projektion aufgetragen und die bisherige Darstellungsweise ändert sich dahin, dass dasjenige, was damals als Punkt in Zeichnung kam, jetzt zur Linie wird, während das, was früher durch eine Linie vorgestellt wurde, sich jetzt zu einer Fläche entwickelt.

Um wiederum die Hapterscheinungen von Anfang bis zu Ende übersehen zu können, wollen wir nacheinander Gefrierpunkt und kryohydratische Temperatur, Umwandlungstemperatur und Umwandlungsintervall betrachten.

1. Gefrierpunkt und kryohydratische Temperatur.

Zunächst soll wiederum das Auftreten des Doppelsalzes ausgeschlossen sein und nur die Anwesenheit der Einzelsalze berücksichtigt werden. In Figur 15 ist oberhalb $O_1 O_2$ die Konzentration von ZM_1 ,

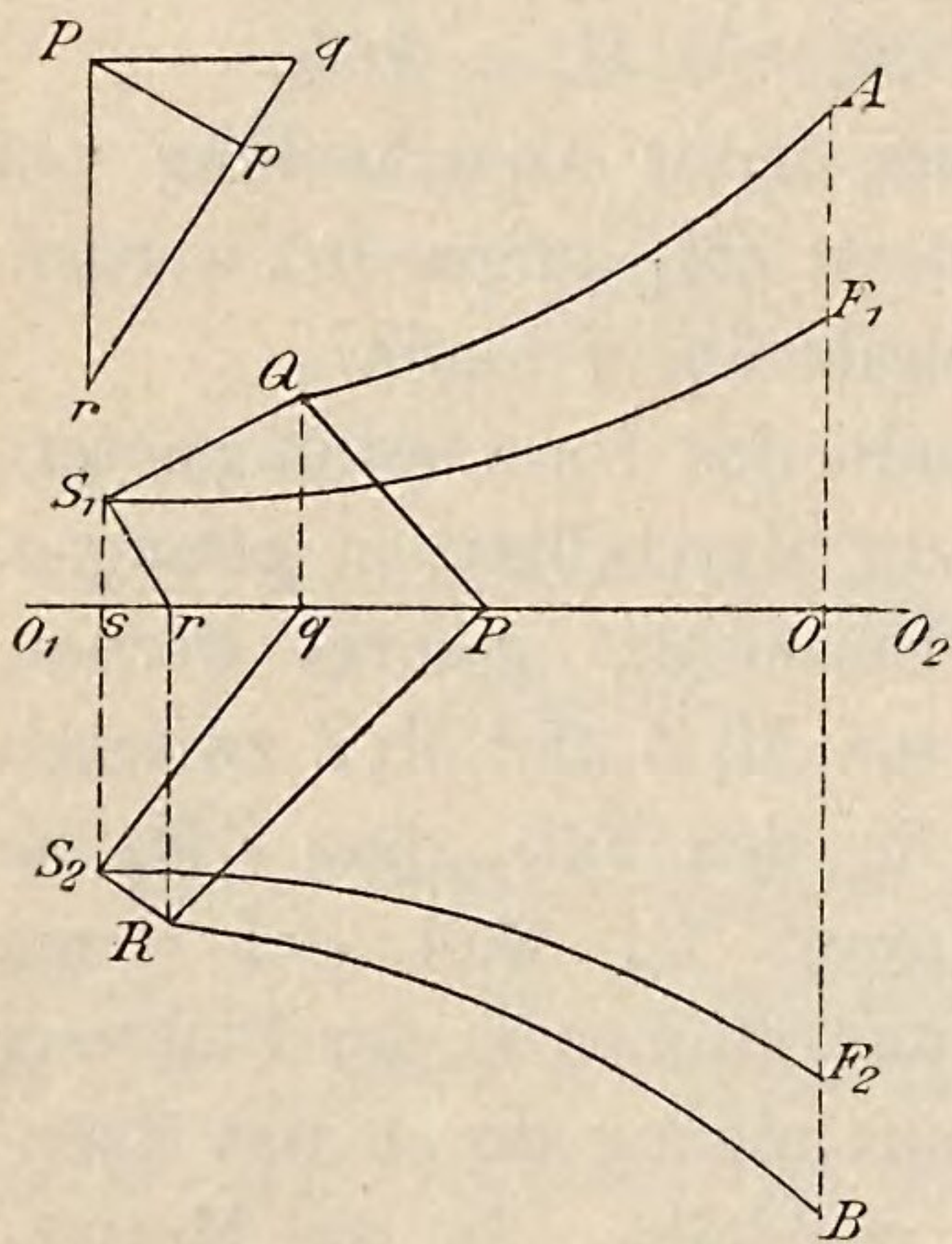


Fig. 15.

unterhalb diejenige von ZM_2 aufgetragen. Analog der oben benutzten Fig. 7 bezeichnet auch hier Punkt A die an ZM_1 gesättigte Lösung und die Strecke OA entspricht der betreffenden Konzentration; in gleicher Weise stellt B die gesättigte Lösung von ZM_2 vor und OB deren Konzentration. Die Löslichkeitskurven der Einzelsalze gehen dann bei abnehmender Temperatur den Linien AQ und BR entlang und endigen in den beiden kryohydratischen Punkten Q und R. Die verdünnten Lösungen, die nur eines der beiden Salze ZM_1 und ZM_2 enthalten, kommen dann durch die zwischen

O_1O_2 und AQ bez. BR liegenden Ebenen zum Ausdruck und schliessen links in zwei Linien mit den Gefrierpunkten ab. Von diesen Linien sind die kryohydratische Punkte Q und R bereits gegeben, ein dritter auf O_1O_2 liegender Punkt P entspricht dem Gefrierpunkt des reinen Wassers, sodass die durch Eisbildung bedingten Grenzlinien durch QP und RP wiedergegeben werden. Zur weiteren Erklärung sei noch hinzugefügt, dass molekulare Mengen von ZM_1 und ZM_2 den Gefrierpunkt um gleichviel herabdrücken und die von PQ und PR mit der Temperaturaxe O_1O_2 gebildeten Winkel O_1PQ und O_1PR infolge dessen einander gleich sein müssen, oder was dasselbe besagt, die Temperaturaxe den Winkel QPR halbiert.

Ferner kommen noch die Lösungen hinzu, welche beide Salze gleichzeitig enthalten und deren Sättigungsgrenzen durch die gegenseitige Beeinflussung bestimmt sind. Einer jeden Temperatur entspricht ein Punkt, der durch die folgenden Gleichungen bedingt ist:

$$(M_1 + M_2) M_1 = C_{ZM_1}^2 \quad \text{und} \quad (M_1 + M_2) M_2 = C_{ZM_2}^2.$$

Ein solcher Punkt, welcher der Temperatur 0 entsprechen soll, liegt in Fig 7 bei F und ist demnach hier in Fig. 15 durch die beiden Projektionen F_1 und F_2 derart dargestellt, dass OF_1 den Gehalt an ZM_1 und OF_2 denjenigen an ZM_2 in der an beiden Salzen gesättigten Lösung zum Ausdruck bringt. Von diesem Punkte aus entwickelt sich bei abnehmender Temperatur eine Linie FS , die mit dem kryohydratischen Punkte S abschliesst und deren Lage jetzt bestimmt werden soll.

Sind bei 0° die Konzentrationen der an Einzelsalz gesättigten Lösungen C_{ZM_1} und C_{ZM_2} und berücksichtigt man, dass diese Werte hier nur klein sind und infolge dessen die kryohydratischen Punkte nur wenig unter 0° liegen, so findet man die Gefrierpunkte der gesättigten Lösung, d. h. also die kryohydratischen Temperaturen:

$$\begin{aligned} &\text{für } ZM_1 \text{ gleich } -1,89 \times 2 \times C_{ZM_1} \\ &\text{und „ } ZM_2 \text{ „ } -1,89 \times 2 \times C_{ZM_2}. \end{aligned}$$

Da ein Mol. in 100 Teilen Wasser eine Depression von $18,9^\circ$ veranlasst, wird diese Grösse für ein Grammmolekül im Liter $1,89^\circ$ betragen; der Ionenspaltung wegen ist für die hier in Frage kommenden Salze noch der Faktor 2 zuzufügen.

Für eine Lösung, die gleichzeitig in Bezug auf beide Salze gesättigt ist, liegt die kryohydratische Temperatur bei:

$$-1,89 \times 2 (M_1 + M_2) \text{ Grad}$$

indem:

$$M_1 + M_2 = \sqrt{C_{ZM_1}^2 + C_{ZM_2}^2},$$

wie aus folgenden beiden oben bereits erwähnten Gleichungen hervorgeht:

$$(M_1 + M_2) M_1 = C_{ZM_1}^2 \quad \text{und} \quad (M_1 + M_2) M_2 = C_{ZM_2}^2.$$

Auf Grund dieser Bedingungen lässt sich die Lage der kryohydratischen Temperatur der Salzmischung graphisch einfach ermitteln. In der Figur 15 ist durch q und r die kryohydratische Temperatur der Einzelsalze, resp. ZM_1 und ZM_2 gegeben, also:

$$Pq = -1,89 \times 2 \times C_{ZM_1}$$

und

$$Pr = -1,89 \times 2 \times C_{ZM_2}.$$

Da nun auf Seite 15 ermittelt wurde, dass die kryohydratische Temperatur s der Salzmischung dem Wert $-1,89 \times 2 \sqrt{C_{ZM_1}^2 + C_{ZM_2}^2}$ entspricht, haben wir die Beziehung:

$$Ps = \sqrt{Pq^2 + Pr^2}$$

Dieselbe lässt sich zur graphischen Ermittlung der gesuchten Temperatur verwenden, wie es Fig. 15 S. 15 links oben zeigt, indem dort Pq und Pr aufeinander senkrecht aufgetragen sind und also qr dem verlangten Wert entspricht; diese Grösse ist in der genannten Figur von P aus nach links als Ps aufgetragen. Schliesslich ist $sS_1 = pq = M_1$ vertikal nach oben und $sS_2 = pr = M_2$ in gleicher Weise nach unten einzuzeichnen.

Ist so der kryohydratische Punkt für die Lösung beider Salze in Zeichnung gebracht, lässt sich das ganze Eisfeld entwickeln, auf welches sämtliche Lösungen nach links stossen. Wird S mit Q verbunden, so entspricht diese Linie einer Reihe von Gefrierpunkten, die solchen Lösungen zukommen, welche stets an ZM_1 gesättigt allmählich weniger von ZM_2 enthalten, bis dieses zweite Salz in Q vollständig fehlt. Ebenso wird durch Verbindung von S mit R eine Linie erhalten, die den Gefrierpunkten solcher Lösungen entspricht, welche bei Sättigung an ZM_2 allmählich weniger von ZM_1 enthalten, bis auch dieses, jetzt in R , gänzlich verschwindet.

Aus diesen Betrachtungen geht demnach hervor, dass das von $SRPQ$ begrenzte Feld die Eisgrenze aller ungesättigten Lösungen darstellt, vom reinen Wasser bei P bis zur Sättigung an beiden Salzen in S .

Gefrierpunkt und kryohydratische Temperatur. Fortsetzung.

Auftreten eines Doppelsalzes.

Tritt in der Umgebung des soeben beschriebenen Eisfeldes Doppelsalzbildung ein, so sind zwei Fälle möglich: entweder bildet sich das Doppelsalz aus den Einzelsalzen bei Abkühlung oder beim Erwärmen. Beide Fälle sind, wie beiläufig bemerkt werden soll, durch den Versuch verwirklicht worden. Im ersten Fall wird S aus der Fig. 15 verschwin-

den, im zweiten bleibt S zwar bestehen, doch fehlt dann ein Stück rechts in der Zeichnung; beides geschieht, wenn das Feld SRPQ von einer etwa senkrecht zur Temperaturaxe verlaufenden Fläche durchschnitten wird, welche dem Auftreten des Doppelsalzes entspricht. Es handelt sich nun darum, die Lage dieser Fläche genau zu bestimmen.

Ist C_D die Konzentration der bei 0° gesättigten Doppelsalzlösung und berücksichtigt man wiederum, dass diese Konzentration C_D für sämtliche kryohydratische Temperaturen und Gefrierpunkte, der vorausgesetzten kleinen Konzentration der gesättigten Lösungen entsprechend, im ganzen Gefriergebiet beibehalten werden kann, so gilt für alle an Doppelsalz gesättigten Lösungen, soweit sie innerhalb dieser Grenzen fallen, folgende Gleichung:

$$(M_1 + M_2)^2 M_1 M_2 = 4 C_D^4.$$

Nehmen wir jetzt den ersten Fall, wo das Doppelsalz bei Abkühlung unter 0° noch oberhalb der kryohydratischen Temperatur des Salzgemisches entsteht, so bildet sich bei Sättigung an Doppelsalz eine Eisfläche mit den sämtlichen Gefrierpunkten:

$$-1,89 \times 2 (M_1 + M_2) = t.$$

Die Form dieser Eisfläche wird der Hauptsache nach ersichtlich, wenn man in erster Linie berücksichtigt, dass beim Vorhandensein des reinen Doppelsalzes (also $M_1 = M_2$) der Gefrierpunkt am höchsten liegt, während durch Zusatz eines der Einzelsalze, wie ganz allgemein durch Zusatz einer zweiten Substanz, diese Temperatur erniedrigt wird. Zweitens hat diese Fläche bei dem eben besprochenen höchsten Gefrierpunkt eine vertikale Ebene als Tangente, da dort $d(M_1 + M_2) = 0$ und also auch $dt = 0$ ist, wie folgende Rechnung lehrt:

$$(M_1 + M_2)^2 M_1 M_2 = 4 C_D^4,$$

$$2 \log (M_1 + M_2) + \log M_1 + \log M_2 = \log 4 C_D^4,$$

also:
$$\frac{2 d(M_1 + M_2)}{M_1 + M_2} + \frac{dM_1}{M_1} + \frac{dM_2}{M_2} = 0,$$

wonach für $M_1 = M_2$
$$d(M_1 + M_2) = 0.$$

Die gesuchte Grenze, wo Doppelsalz und Eis zusammen auftreten, ist also eine nach rechts konvex gekrümmte Fläche, deren Krümmung, wie aus Figur 16 ersichtlich ist, nach rechts in einem Punkte gipfelt, der sich nur auf das Doppelsalz bezieht.

Die Art und Weise, in der sich diese Fläche der Figur 15 anschliesst, kann erst aus folgenden Betrachtungen des Kurvenverlaufs bei der Umwandlungstemperatur entwickelt werden.

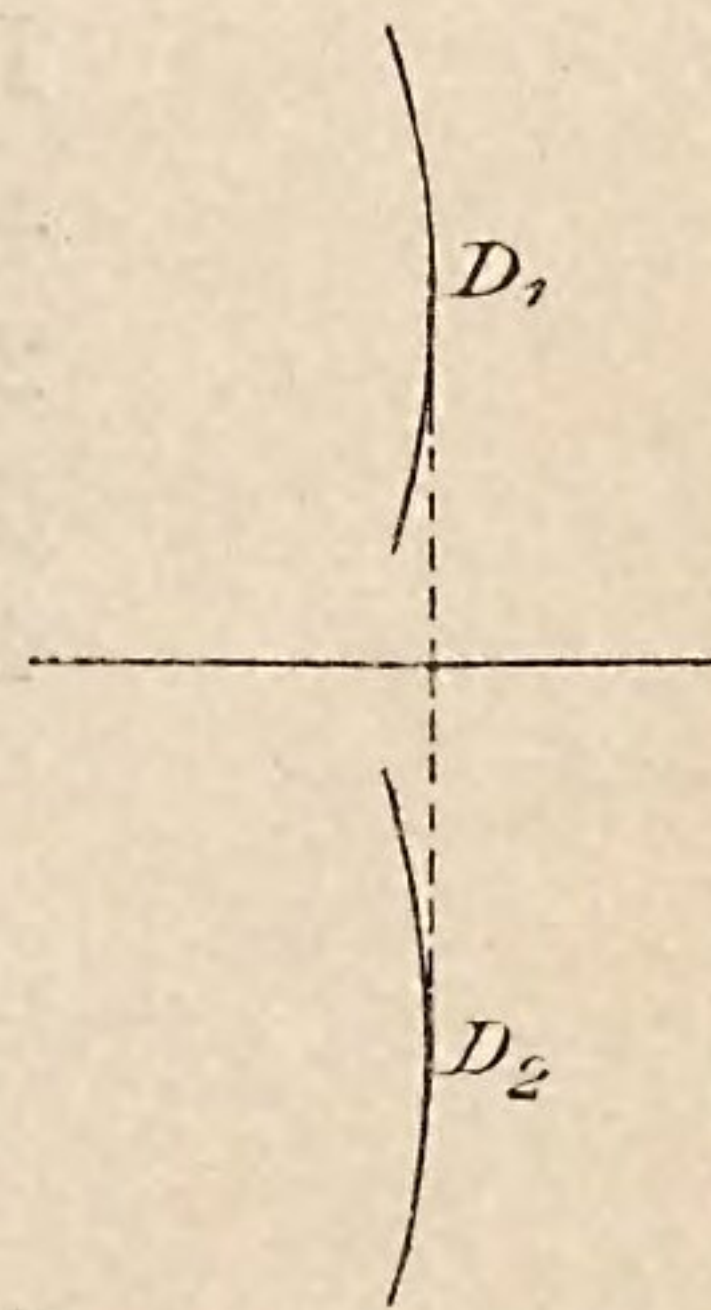


Fig. 16.

2. Umwandlungstemperatur und Umwandlungsintervall. Grundbedingung für den Doppelsalzerfall.

Wie bereits oben in Fig. 12 (S. 10) gezeigt wurde, kann bei einer bestimmten Temperatur die Doppelsalzkurve durch den Schnittpunkt der Sättigungskurven der beiden Einzelsalze gehen. Bei dieser Temperatur sind Doppelsalz und Einzelsalze nebeneinander auch in Berührung mit deren gesättigter Lösung existenzfähig. Oberhalb dieser Temperatur z. B. kann jedoch die gesättigte Lösung des Doppelsalzes in Bezug auf die beiden Einzelsalze übersättigt sein, so dass dann nur die an den Einzelsalzen gesättigte Lösung stabil ist. Diese Verhältnisse lassen sich durch eine Kurve darstellen, die man erhält, wenn Punkt F in Figur 9 (S. 9) für verschiedene Temperaturen eingezeichnet wird. Andererseits verzweigt sich unterhalb der obengenannten Temperatur diese F-Kurve in zwei Äste, welche die Lage der Punkte C und D in Figur 10 (S. 9) für verschiedene Temperaturen angeben.

Schliesslich kommt unterhalb des Umwandlungsintervalls die auf das Doppelsalz allein bezügliche Kurve als stabil hinzu.

Diese Betrachtungen lassen sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

Stabile gesättigte Lösungen.

(Steigende Temperatur).

I. Erstes Stadium.

1. Doppelsalz allein.
2. Doppelsalz mit dem einen Einzelsalze.
3. Doppelsalz mit dem anderen Einzelsalze.
- ~~4. Zwei Einzelsalze.~~

II. Zweites Stadium (Umwandlungsintervall).

- ~~1. Doppelsalz allein.~~
2. Doppelsalz mit dem einen Einzelsalze.
3. Doppelsalz mit dem anderen Einzelsalze.
- ~~4. Zwei Einzelsalze.~~

Umwandlungstemperatur.

III. Drittes Stadium.

- ~~1. Doppelsalz allein.~~
- ~~2. Doppelsalz mit dem einen Einzelsalze.~~
- ~~3. Doppelsalz mit dem anderen Einzelsalze.~~
4. Zwei Einzelsalze.

Liegen die Verhältnisse umgekehrt, so dass sich das Doppelsalz bei Temperatursteigerung bildet, so treten offenbar die drei Stadien in entgegengesetzter Reihenfolge auf.

Weiterhin handelt es sich um die Frage, auf welche Ursachen der Umstand zurückzuführen ist, dass einmal das Doppelsalz beim Erwärmen zerfällt, während es sich andererseits dabei bildet. Beide Fälle sind tatsächlich beobachtet worden. So spaltet sich z. B. das Calciumkupferacetat durch Erwärmen, der Astrakanit (Natriummagnesiumsulfat) hingegen entsteht dabei aus seinen Einzelsalzen.

Die Beantwortung der Frage: welcher dieser beiden Vorgänge wird in einem gegebenen Falle stattfinden? hängt wesentlich mit der Wärmetönung zusammen, die das Entstehen des Doppelsalzes begleitet. Ein allgemeiner Satz besagt, dass die bei steigender Temperatur erfolgende Umwandlung immer von Wärmeabsorption begleitet ist, und dass sich dabei also das Doppelsalz bilden wird, falls es unter Wärmeabsorption aus den Einzelsalzen entsteht, und umgekehrt.

Diese Beziehungen lassen sich aber auch aus dem Vorhergehenden unter genauer Beobachtung des Löslichkeitsverlaufes ableiten.

Dazu soll zunächst die Grundgleichung für die Löslichkeitsänderung in verdünnter Lösung angewandt werden:

$$\frac{dC}{dT} = \frac{q}{2nT^2} \quad \text{oder kürzer} \quad dC = \frac{q}{2nT^2},$$

worin C die Konzentration, q die bei Ausscheidung einer Kilogrammolekel aus der Lösung entwickelte Wärmemenge, und n die Ionenzahl bedeutet, in welche die betreffende Salz-molekel zerfällt. Mit Hülfe dieser Grundgleichung lässt sich die Frage beantworten, welche von den beiden

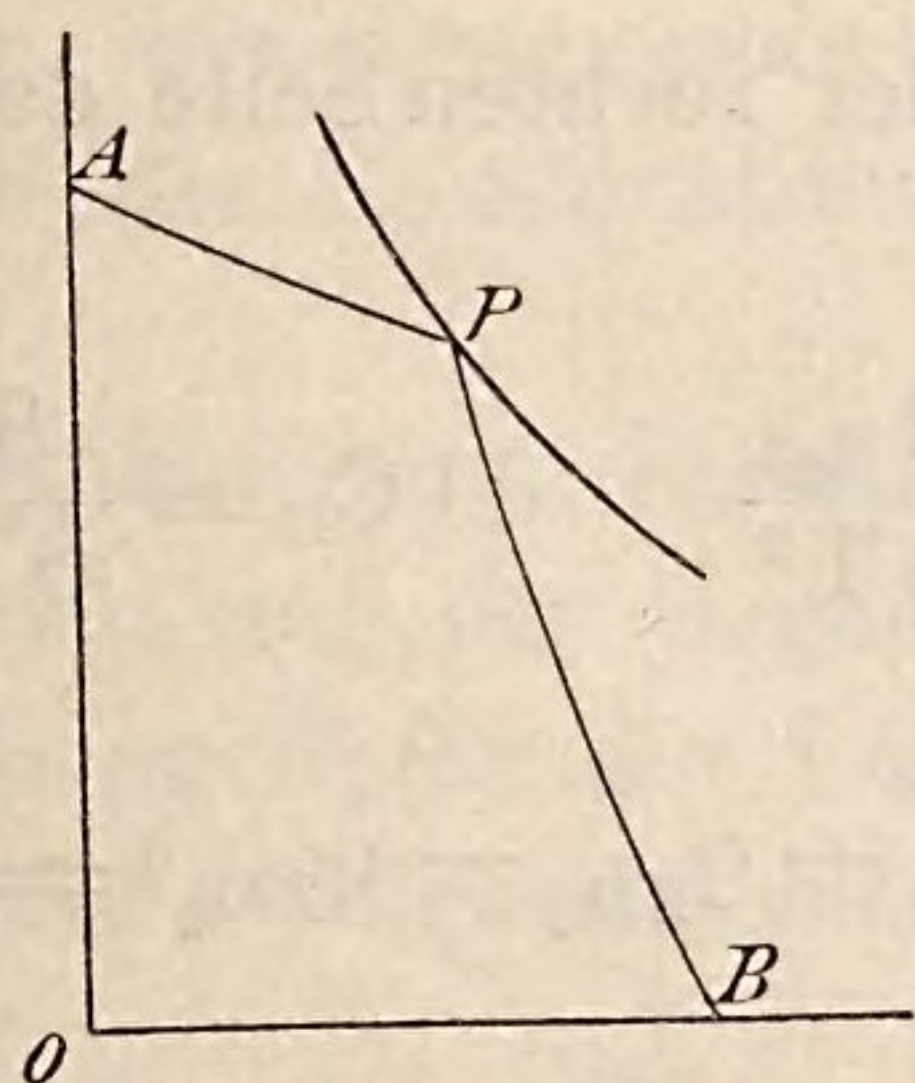


Fig. 17 a.

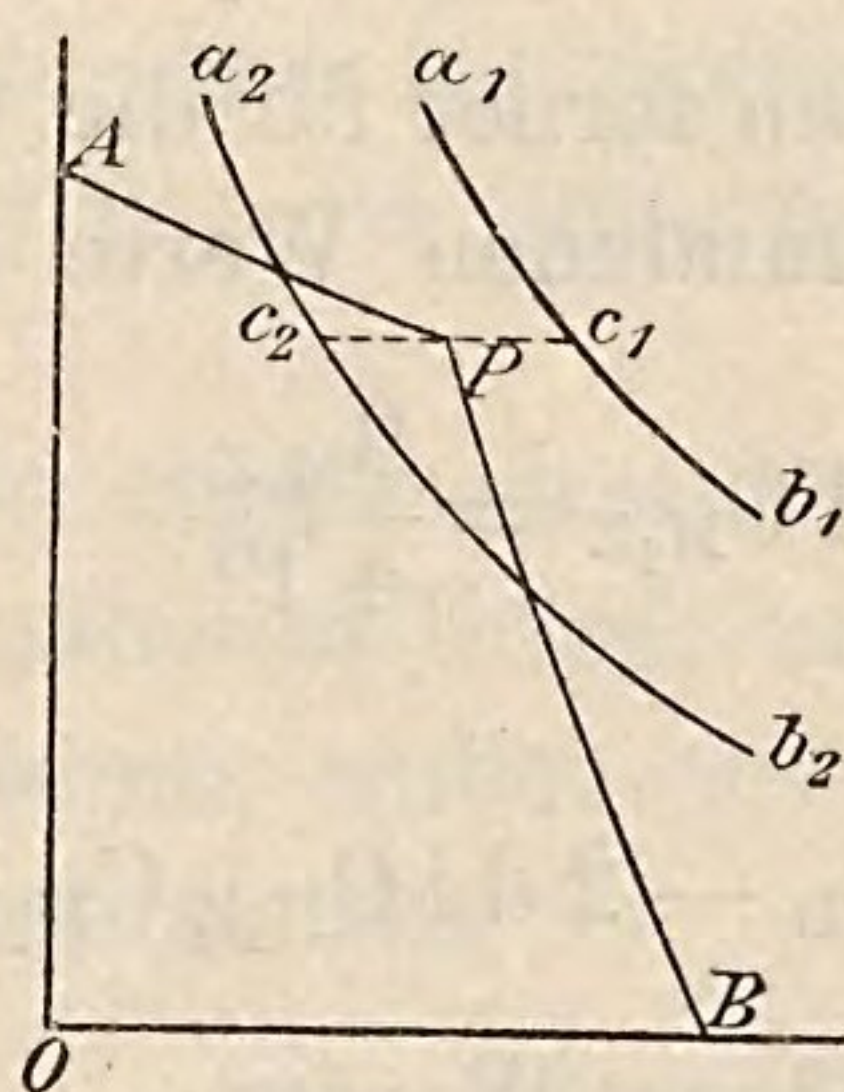


Fig. 17 b.

in Fig. 17 b durch die Kurven a_1b_1 und a_2b_2 dargestellten Möglichkeiten eintritt, wenn in Fig. 17 a die Temperatur gesteigert wird. Die Kurve a_1b_1 entspricht dem oben angenommenen Falle, wo bei steigender Temperatur das Doppelsalz zerfällt (Calciumkupferacetat) und a_2b_2 dem entgegen-

gesetzten Vorgänge (Astrakanit). Was eintreten wird, hängt davon ab, ob bei gleicher Änderung von M_1 (dM_1) die Änderung von M_2 (dM_2) bei steigender Temperatur positiv (Pc_1) oder negativ (Pc_2) ist.

Nennen wir die bei Ausscheidung einer Kilogrammolekel der Einzelsalze resp. des Doppelsalzes entwickelte Wärme q_{zM_1} , q_{zM_2} und q_D , so ist:

$$q_D - q_{zM_1} - q_{zM_2} = Q$$

die Wärme, welche bei Bildung des Doppelsalzes entwickelt wird.

Für die Kurven der Einzelsalze gelten die Beziehungen:

$$M_1 \cdot Z = C_{M_1Z}^2 \text{ und } M_2 \cdot Z = C_{M_2Z}^2, \text{ wo } Z = M_1 + M_2.$$

Also ist: $M_1 \cdot M_2 \cdot Z^2 = C_{M_1Z}^2 C_{M_2Z}^2$

oder $\log M_1 + \log M_2 + 2 \log (M_1 + M_2) = 2 \log C_{M_1Z} C_{M_2Z}$

und $\frac{dM_1}{M_1} + \frac{dM_2}{M_2} + \frac{2d(M_1 + M_2)}{M_1 + M_2} = 2d \log C_{M_1Z} C_{M_2Z}. \quad (1)$

Beim Doppelsalz ist:

$$M_1 \cdot M_2 \cdot Z^2 = 4 C_D^4 \text{ oder } \log M_1 + \log M_2 + 2 \log (M_1 + M_2) = \log 4 C_D^4$$

und $\frac{dM_1}{M_1} + \frac{(dM_2)_D}{M_2} + \frac{2dM_1 + 2(dM_2)_D}{M_1 + M_2} = 4d \log C_D. \quad (2)$

In Gleichung (1) und (2) ist demnach bei gleicher Änderung von M_1 (dM_1) die Differenz in der Änderung von M_2 durch die verschiedene Bezeichnung dM_2 und $(dM_2)_D$ ausgedrückt.

Die Grösse, auf die es hier ankommt, ist die Differenz $(dM_2)_D - dM_2$: ist sie positiv, so entspricht sie Pc_1 in Fig. 17b, im andern Falle Pc_2 .

Bildet man die Differenz der Gleichungen (2) und (1), so erhält man:

$$\{(dM_2)_D - dM_2\} \left(\frac{1}{M_2} + \frac{2}{M_1 + M_2} \right) = 4d \log C_D - 2d \log C_{M_1Z} C_{M_2Z}.$$

Setzt man ferner für die Glieder auf der rechten Seite der Gleichung die oben gefundenen Werte ein, also:

$$d \log C_{M_1Z} = \frac{q_{M_1Z}}{4T^2} \quad d \log C_{M_2Z} = \frac{q_{M_2Z}}{4T^2} \quad d \log C_D = \frac{q_D}{8T^2},$$

so wird:

$$4d \log C_D - 2d \log C_{M_1Z} C_{M_2Z} = \frac{1}{2T^2} (q_D - q_{zM_1} - q_{zM_2}) = \frac{Q}{2T^2},$$

oder mit andern Worten:

Der Wert von $(dM_2)_D - dM_2$ wird positiv (entsprechend Pc_1 in Fig. 17b), falls bei der Bildung des Doppelsalzes Wärme entwickelt wird, und das Doppelsalz zerfällt beim Erwärmen (Calciumkupferacetat). Wird dagegen bei der Einzelsalzbildung Wärme entwickelt, so bildet sich das Doppelsalz durch Temperatursteigerung (Astrakanit).

Umwandlungstemperatur und Umwandlungsintervall. Fortsetzung.

Kurvenverlauf bei der Umwandlungstemperatur.

Tritt bei einem einfachen Körper irgend eine Umwandlung, z. B. der Krystallform ein, so hat dies notwendigerweise eine Eigentümlichkeit der Löslichkeitskurve zur Folge, die sich gerade bei der Umwandlungstemperatur zeigen wird. Diese Eigentümlichkeit besteht nicht darin, dass dort eine plötzliche Löslichkeitsänderung zu erwarten ist, im Gegenteil: das stabile Nebeneinanderbestehen der beiden Formen bei der betreffenden Temperatur verlangt, dass eben da die Lösungen beider Formen identisch sind. Was sich aber an der Löslichkeitskurve zeigen wird, ist eine Richtungsänderung, ein Knick, als notwendige Folge der Änderung in der Präzipitationswärme (q), welche durch die Anwesenheit eines andern sogen. Bodenkörpers bedingt ist. Es handelt sich jetzt also darum, diese Verhältnisse beim Zerfall des Doppelsalzes klar zu legen.

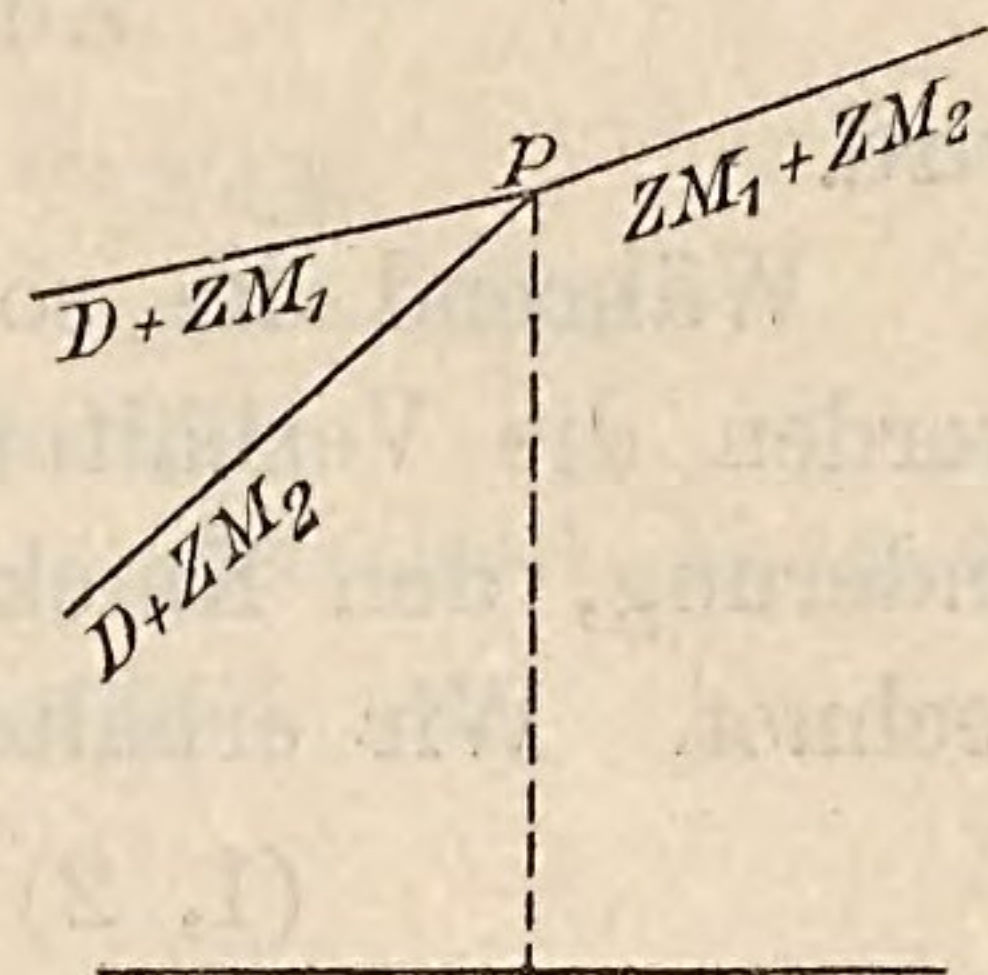


Fig. 18.

Betrachten wir zunächst in Fig. 15 (S. 14) die oberhalb $O_1 O_2$ aufgetragene Konzentration des Salzes ZM_1 , und nehmen wir ferner an, dass in Fig. 18 der Punkt P diesem Gehalt bei der Umwandlungstemperatur entspreche. Es sind folgende drei Bedingungen dort erfüllt:

$$Z \cdot M_1 = C_{ZM_1}^2 \quad (1), \quad Z \cdot M_2 = C_{ZM_2}^2 \quad (2), \quad Z^2 \cdot M_1 \cdot M_2 = 4 C_D^4 \quad (3)$$

und $Z = M_1 + M_2$.

Die nach rechts gehende Kurve für die Einzelsalze ist durch die Gleichungen (1) und (2) festgelegt; nach links verzweigen sich die beiden Kurven für das Doppelsalz mit je einem der Einzelsalze, in einem Falle durch die Kombination von (3) und (1), im andern von (3) und (2) bedingt.

Die Winkel oder Knicke, welche von diesen drei Linien gebildet werden, sollen nun der Gegenstand einer näheren Erörterung sein. Den Grundgleichungen für die Löslichkeitsänderung wollen wir durch Weglassung von dT folgende vereinfachte Form geben:

$$d \ln C_{M_1 Z} = \frac{q_{M_1 Z}}{4 T^2} = Q_1 \quad d \ln C_{M_2 Z} = \frac{q_{M_2 Z}}{4 T^2} = Q_2$$

$$d \ln C_D = \frac{q_D}{8 T^2} = Q_D.$$

Die Änderung von M_1 auf der Kurve für die Einzelsalze rechts von P wird durch Kombination der Gleichungen (1) und (2) erhalten:

$$Z dM_1 + M_1 dZ = 2 C_{ZM_1} dC_{ZM_1} = 2 Q_1 C_{ZM_1}^2 = 2 Q_1 \cdot Z \cdot M_1$$

$$Z dM_2 + M_2 dZ = 2 C_{ZM_2} dC_{ZM_2} = 2 Q_2 C_{ZM_2}^2 = 2 Q_2 \cdot Z \cdot M_2.$$

Werden, unter Benutzung von $dM_1 + dM_2 = dZ$, aus diesen Gleichungen dM_2 und dZ eliminiert, so ist:

$$Z dM_1 = (Z + M_2) Q_1 - M_2 Q_2. \quad (1, 2)$$

Für die Kurvenäste links hat man Gleichung (3):

$$Z^2 M_1 dM_2 + Z^2 M_2 dM_1 + 2 Z M_1 M_2 dZ = 16 C_D^3 dC_D = 4 Q_D Z^2 M_1 M_2$$

mit (1) resp. mit (2) zu kombinieren, wobei im ersteren Falle:

$$Z dM_1 = (Z + 2 M_2) Q_1 - 2 M_2 Q_D, \quad (1, 3)$$

im letzteren:

$$Z dM_1 = 2 Q_D (Z + M_2) - Q_2 (Z + 2 M_2) \quad (2, 3)$$

wird.

Während die so erhaltenen Gleichungen wenig durchsichtig sind, werden die Verhältnisse sogleich viel klarer, falls man die Richtungsänderung, den Knick, also die Differenz zweier Zunahmen von M_1 berechnet. Wir erhalten dann zunächst für:

$$(1, 2) - (1, 3) = M_2 (2 Q_D - Q_1 - Q_2)$$

und

$$(1, 2) - (2, 3) = -(Z + M_2) (2 Q_D - Q_1 - Q_2).$$

Beide Gleichungen werden noch vereinfacht, falls man berücksichtigt, dass

$$2 Q_D - Q_1 - Q_2 = \frac{T^2}{4} (q_D - q_1 - q_2) = \frac{T^2}{4} Q,$$

worin die eingeklammerte Grösse $q_D - q_1 - q_2$ der Wärme entspricht, welche bei der Bildung des Doppelsalzes aus den Einzelsalzen entwickelt wird und mit dem Buchstaben Q bezeichnet werden kann.

Dadurch wird die mit einer Konstanten $4 T^2 Z$ multiplizierte Änderung von dM_1 , also diejenige von $4 T^2 Z dM_1$:

$$(1, 2) - (1, 3) = M_1 M_2 Q \quad \text{und} \quad (1, 2) - (2, 3) = -M_1 (Z + M_2) Q.$$

Hieraus geht in erster Linie hervor, dass die Grösse des Knicks von Q , der Umwandlungswärme, abhängt und zweitens, dass die beiden Knicke in entgegengesetztem Sinne verlaufen. Ferner ist der eine dieser Knicke, hier der positive, immer kleiner als der andere und zwar muss, da das Verhältnis $\frac{Z + M_2}{M_2} = 2 + \frac{M_1}{M_2}$ grösser als zwei ist,

der eine zum mindesten doppelt so gross als der andere sein, und im Grenzfalle kann der kleinere sogar zum Verschwinden gebracht werden, wenn M_1 bedeutend grösser als M_2 ist. Im Mittel, d. h. wenn $M_1 = M_2$ ist, beträgt der kleine Knick nur ein Drittel des andern. Ferner wollen wir noch bemerken, dass dieser kleine Knick sich auf die Kurvenstücke

bezieht, welche ZM_1 gemeinsam enthalten, und dass also die Löslichkeitsänderung für das am Boden verbleibende Salz ZM_1 die kleinere ist. Ist schliesslich Q positiv, entsprechend dem hier angenommenen Zerfall des Doppelsalzes bei steigender Temperatur, so ist der durch $-(Z + M_2)Q$ bedingte Hauptknick mit einer Abnahme des Löslichkeitszuwachses verbunden.

Wird die Rechnung für die Konzentration des zweiten Salzes ZM_2 durchgeführt, so erhält man folgendes Schema:

	$Z d M_1$	$Z d M_2$
ZM_1 und ZM_2 (1, 2)	$(Z + M_2)Q_1 - M_2 Q_2$	$(Z + M_1)Q_2 - M_1 Q_1$
ZM_1 und D (1, 3)	$(Z + 2M_2)Q_1 - 2M_2 Q_D$	$2(Z + M_1)Q_D - (Z + 2M_1)Q_1$
ZM_2 und D (2, 3)	$2(Z + M_2)Q_D - (Z + 2M_2)Q_2$	$(Z + 2M_1)Q_2 - 2M_1 Q_D$

Die Differenzen sind:

	$4 T^2 Z d M_1$	$4 T^2 Z d M_2$
(1, 2) — (1, 3)	$M_1 M_2 Q$	$-M_2 (Z + M_1) Q$
(1, 2) — (2, 3)	$-M_1 (M_2 + Z) Q$	$M_2 M_1 Q$

In Figur 19 sind diese Verhältnisse für den Mittelfall $M_1 = M_2$ graphisch dargestellt. In willkürlich gewählter Einheit ist:

	$d M_1$	$d M_2$
(1, 2) — (1, 3)	1	— 3
(1, 2) — (2, 3)	— 3	1

Aus der Zeichnung ergibt sich nun auch sofort die Notwendigkeit des Doppelsalzerfalles in Berührung mit der Lösung auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse. Verlängert man z. B. im ZM_1 -Feld oberhalb der Temperaturaxe die auf das Doppelsalz und ZM_2 bezügliche Linie, so verläuft sie oberhalb der Kurve für die Einzelsalze, also im Gebiet der Übersättigung an ZM_1 . Dieses Salz wird sich demnach unter Aufzehrung des Doppelsalzes ausscheiden.

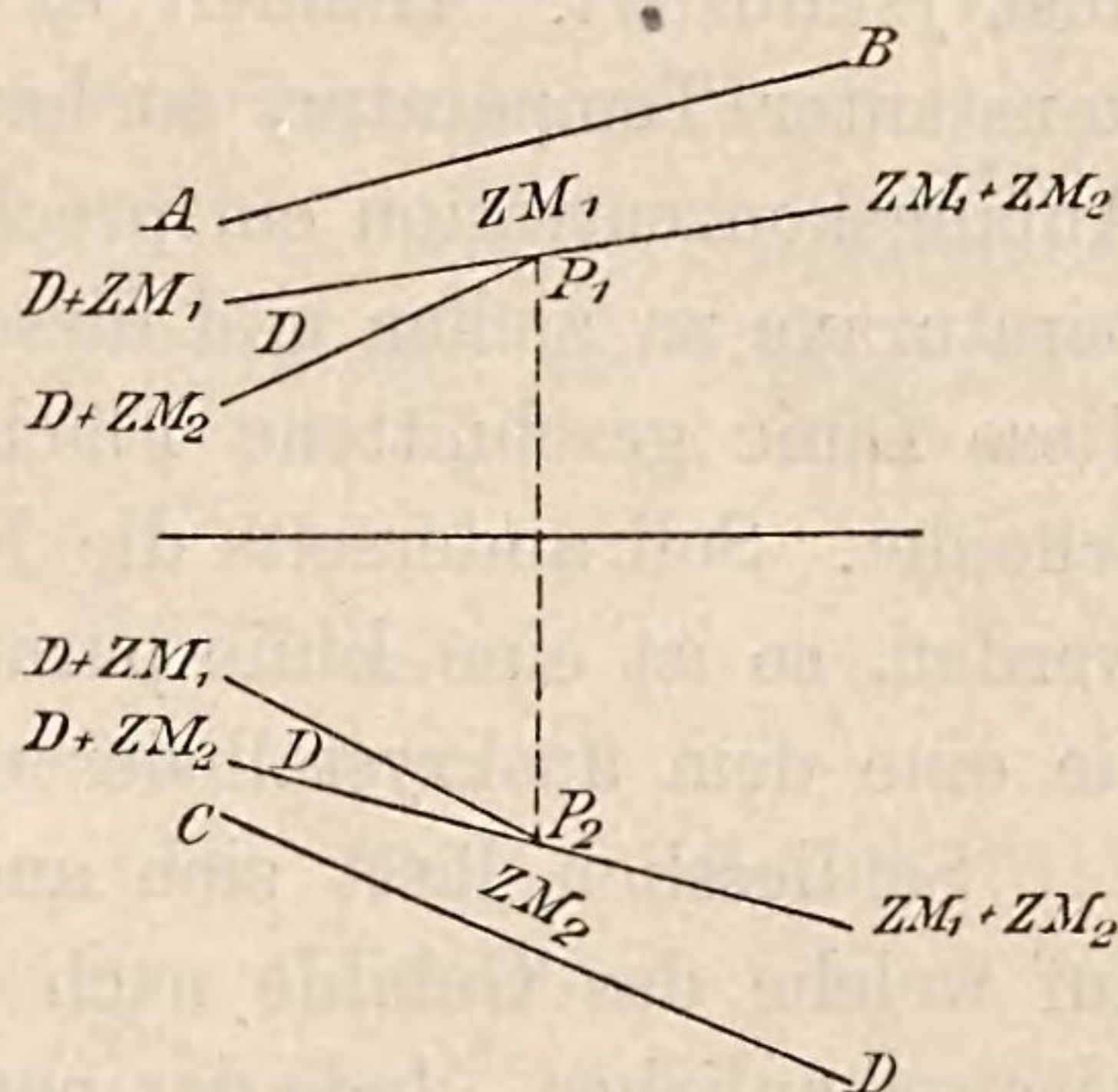


Fig. 19.

Der Vollständigkeit halber sei noch einiges über solche Lösungen hinzugefügt, die entweder nur in Bezug auf ein Salz oder überhaupt nicht gesättigt sind. Im Punkte P sind alle drei Salze in Berührung mit ihrer gesättigten Lösung beständig, auf den in diesem Punkte zusammenstossenden Kurven nur je zwei. Verbindet man diese Linien durch Flächen, so entsprechen diese einem jeweiligen Sättigungszustande in Bezug auf eins der drei Salze.

Die Fläche für das Doppelsalz ist durch die beiden Grenzlinien $D + ZM_1$ und $D + ZM_2$ gegeben, welche die an Doppelsalz und je einem

der Einzelsalze gesättigten Lösungen darstellen. Das Feld für die Sättigung des Einzelsalzes ZM_1 ist einerseits durch die gebrochene Linie $D + ZM_1$, $ZM_1 + ZM_2$ begrenzt und anderseits durch die Linie AB , welche sich auf die nur an ZM_1 gesättigte Lösung bezieht. In gleicher Weise ist das Feld für die Sättigung an ZM_2 einerseits durch $D + ZM_2$, $ZM_1 + ZM_2$ und anderseits durch die dem Einzelsalz entsprechende Sättigungskurve CD gegeben.

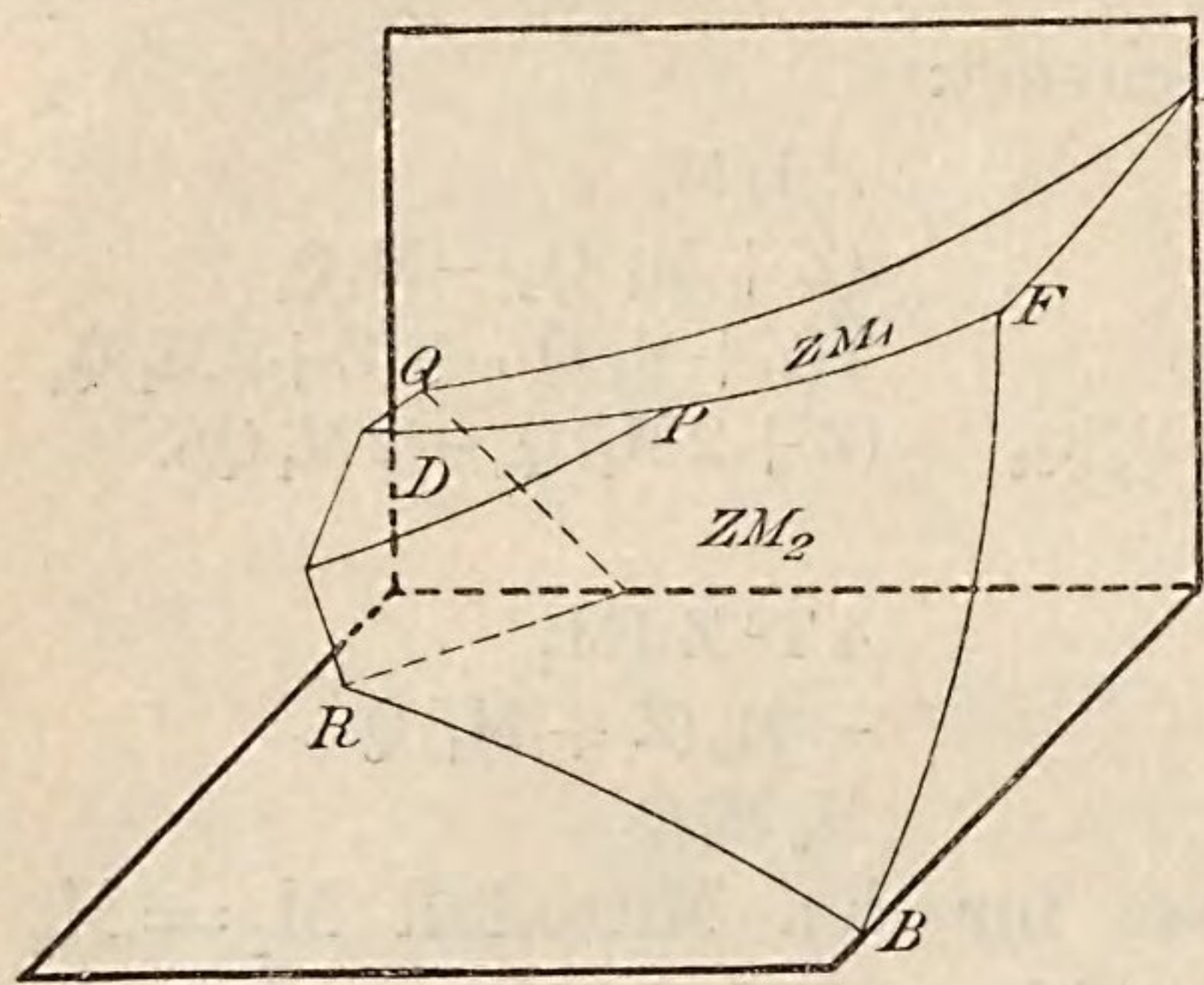


Fig. 20.

Perspektivisch kommen diese Verhältnisse in Fig. 20 zum Ausdruck, und die Anschaulichkeit wird noch vermehrt, wenn man sich ein Modell aus Papier anfertigt. Der Raum zwischen dem Flächengebilde für das Doppelsalz und die Einzelsalze und der Vertikalbez. Horizontalebene entspricht dann den ungesättigten Zuständen, während ausserhalb desselben Übersättigungserscheinungen auftreten.

Dieses Modell giebt uns ferner sofort über die Frage Auskunft, welches Salz in einem gegebenen Falle auskrystallisiert. Handelt es sich um das Einengen einer Lösung bei konstanter Temperatur, so hat man wie früher eine Linie von dem der Anfangskonzentration entsprechenden Punkte aus senkrecht auf die Temperaturaxe zu ziehen und dieses Lot rückwärts zu verlängern. Die durch diese Linie geschnittene Fläche entspricht dem Salz, welches sich ausscheidet. Soll anderseits die Konzentration unter Abkühlung beibehalten werden, so ist eine Linie parallel zur Temperaturaxe zu ziehen, bis auch sie eine dem auskrystallisierenden Salz entsprechende Fläche trifft.

Schliesslich lässt sich auch die Eisgrenze mit den fünf Punkten, auf welche das Gebilde nach links bei abnehmender Temperatur stösst, veranschaulichen. Jede der nach links gehenden Linien schliesst in einem Punkte unter Eisbildung ab:

- auf der Temperaturaxe Gefrieren des reinen Wassers;
- in der vertikalen und horizontalen Ebene Gefrieren der an ZM_1 resp. ZM_2 gesättigten Lösung;
- links im Felde D Gefrieren der an Doppelsalz und ZM_1 resp. ZM_2 gesättigten Lösung.

Diese fünf Punkte sind durch Linien zu verbinden, welche zusammen das Eisfeld abgrenzen. Die Linien in den Projektionsebenen sind nach früher Gesagtem (S. 15) Gerade, die mit der Temperaturaxe einen gleichen Winkel bilden; die Grenzlinie im Felde D ist nach rechts

konkav gekrümmt und entsteht durch das Zusammentreffen des Doppelsalzfeldes D mit der oben in Fig. 16 (S. 17) betrachteten nach rechts konkav gekrümmten Fläche, welche der gleichzeitigen Existenz von Doppelsalz und Eis entspricht.

C. Die Maximaltensionen und die Siedegrenze.

Die Maximaltensionen der oben betrachteten Lösungen haben insofern Interesse, als sie das Bild der bei Berührung von Salz und Wasser vor sich gehenden Vorgänge vervollständigen, da nicht nur in der Lösung allein, sondern auch in deren Dampfdruck eine Änderung stattfindet. Infolgedessen gewähren die Tensionsbeziehungen bei der Umwandlungstemperatur ein Hilfsmittel zur Bestimmung dieser Temperatur und schliesslich bildet die an diese Tension geknüpfte Siedeerscheinung bei steigender Temperatur eine gewisse Grenze, wie es das Ausfrieren bei abnehmender Temperatur thut.

Das oben beschriebene Konzentrationsbild lässt sich sofort zur Entwicklung eines entsprechenden Tensionsbildes verwenden, wenn man berücksichtigt, dass jede zweionige Grammolekel Salz pro Liter, also pro $\frac{1000}{18}$ Wassermolekel, eine relative Tensionserniedrigung von $2 \times \frac{18}{1000}$ veranlasst und demnach die Tension P auf $P(1 - 0,036 Z)$ herabgeht, wobei $Z = M_1 + M_2$. Werden also in Figur 20 senkrecht zur Temperaturaxe Linien gezogen, welche je in einem Punkte das Flächengebilde für die gesättigten Lösungen schneiden, und wird auf diesen Linien der Wert $P(1 - 0,036 Z)$ aufgetragen, wobei sich Z auf den betreffenden Punkt bezieht, so stellen die Endpunkte dieser Linien die Tensionsfläche vor, die sämtliche Verhältnisse klarlegt. In Figur 21 wird diese Konstruktion an einem senkrecht zur Temperaturaxe O geführten Durchschnitt erläutert. ACDB giebt wie früher die Konzentration wieder: AC

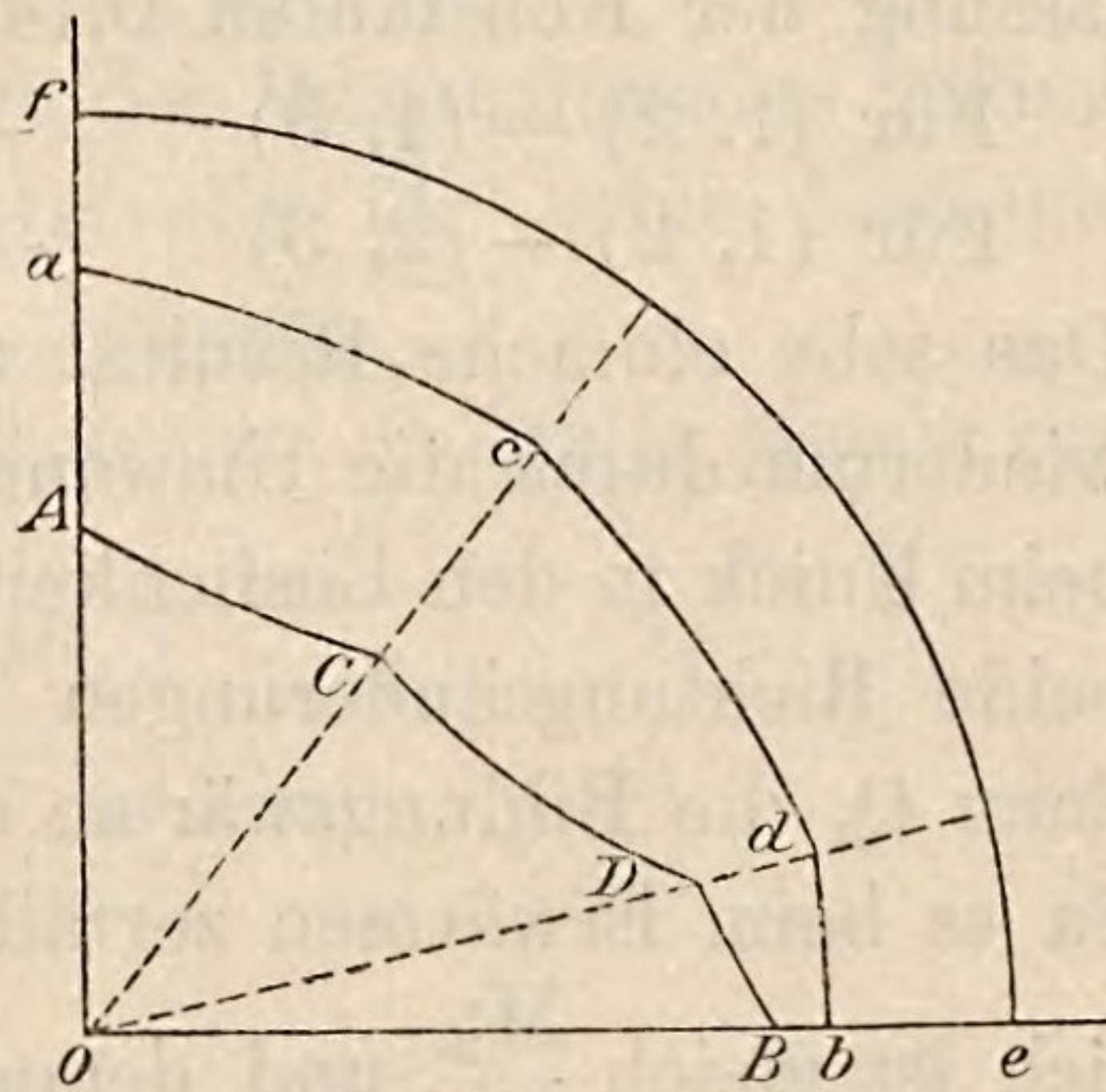


Fig. 21.

Sättigung an ZM_1 , CD an Doppelsalz, und DB an ZM_2 . Die Tensionskurve zeigt dann eine entsprechende Form mit charakteristischem Richtungswechsel in den C und D entsprechenden Punkten c und d; nur ist alles, was in der einen Kurve konkav ist, in der andern konvex, da eine Konzentrationszunahme eine entsprechende Tensionsabnahme zur

Folge hat. Will man auch die ungesättigten Lösungen bis zum Wasser mit aufzeichnen, so braucht man nur die Kurve ef für Wasser als Kreis mit dem Radius $Oe = P$ einzutragen. Der Entfernung von ef bis bdca entspricht dann der Wert $0,036 ZP$.

Verfolgen wir nun das Tensionsbild bei der Umwandlungstemperatur, so haben wir wieder die drei dort zusammenfallenden Sättigungskurven für die drei Salzpaare zu unterscheiden:

die Einzelsalze ZM_1 und ZM_2 (1, 2)

und das Doppelsalz D mit je einem dieser Einzelsalze (1, 3 und 2, 3).

Berechnen wir zunächst, wie sich die Tensionskurven bei der Umwandlungstemperatur gestalten.

In diesen Kurven ist $\frac{dP}{dT}$, kurz dP, durch $-dZ$ bestimmt. Der Knick in den Tensionskurven, welcher analog demjenigen in den Löslichkeitskurven zu erwarten ist, lässt sich also aus der auf Seite 23 entwickelten Tabelle ableiten.

Einzelsalzkurve (1, 2) und Kurve von Doppelsalz mit dem einen Einzelsalz (1, 3), also (1, 2) — (1, 3):

$$4 T^2 Z dM_1 = M_1 M_2 Q \qquad 4 T^2 Z dM_2 = -M_2 (Z + M_1) Q.$$

Einzelsalzkurve (1, 2) und Kurve von Doppelsalz mit dem andern Einzelsalze (2, 3), also (1, 2) — (2, 3):

$$4 T^2 Z dM_1 = -M_1 (M_2 + Z) Q \qquad 4 T^2 Z dM_2 = M_2 M_1 Q.$$

Der Knick in der Tensionskurve $P(1 - 0,036 Z)$, welche durch die Änderung von $dZ = dM_1 + dM_2$ bedingt wird, entspricht unter Fortlassung der Konstanten $0,144 T^2 P$:

$$\text{Für (1, 2) — (1, 3)} \qquad -\frac{1}{Z} \{M_1 M_2 Q - M_2 (Z + M_1) Q\} = M_2 Q,$$

$$\text{Für (1, 2) — (2, 3)} \qquad -\frac{1}{Z} \{-M_1 (M_2 + Z) Q + M_2 M_1 Q\} = M_1 Q.$$

Das sehr einfache Resultat zeigt einerseits, dass die Grösse des Knicks wiederum durch die Umwandlungswärme Q bedingt wird, wie dies schon beim Knick in den Löslichkeitskurven der Fall war. Hingegen haben hier beide Richtungsänderungen dasselbe Zeichen, und zwar ein positives, denn Q , die Bildungswärme des Doppelsalzes, ist in diesem Falle positiv, da es beim Erwärmen zerfällt. Das Verhältniss beider Grössen schliesslich ist gleich $\frac{M_2}{M_1}$, und demnach decken sich im Mittelfall, wo $M_2 = M_1$ ist, die beiden Kurven für die Tension der an je einem Einzelsalz gesättigten Doppelsalzlösung.

Das Tensionsbild bei Beginn des Umwandlungsintervalls.

Wenn das Zusammenfallen der drei eben besprochenen Tensionen eine Methode zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur in sich

schliesst, so müssen wir uns fragen, ob auch der Anfang des Umwandlungsintervalls durch Tensionsmessung oder Tensionsvergleich nachzuweisen, resp. ob diese Temperatur dadurch scharf zu bestimmen ist. Offenbar werden auch in diesem Falle die Tensionen zweier Lösungen gleich werden, deren eine an Doppelsalz allein und deren andere an Doppelsalz und einem der Einzelsalze z. B. ZM_1 gesättigt ist; die betreffende Temperatur bezieht sich ja auf die Konzentration C_D des reinen Doppelsalzes, welche gleichzeitig der Sättigung an M_1Z entspricht.

Wenden wir wiederum die Grundgleichung für die Löslichkeitsänderung an:

$$d\ln C_D = \frac{q_D}{8 T^2} = Q_D, \quad d\ln C_{ZM_1} = \frac{q_{ZM_1}}{4 T^2} = Q_1,$$

so ist für das Doppelsalz allein (entsprechend der Menge $(Z)_2 M_1 M_2$ als Einheit):

$$C_D = M_1 = M_2 \quad dZ = dM_1 + dM_2 = 2 dC_D = 2 C_D Q_D = 2 M_1 Q_D.$$

Für Doppelsalz und Einzelsalz ZM_1 gelten die beiden Beziehungen:

$$M_1 M_2 (M_1 + M_2)^2 = 4 C_D^4 \quad \text{und} \quad M_1 (M_1 + M_2) = C_{M_1 Z}^2,$$

deren erstere zur Bestimmung von dZ und damit auch zur Ermittlung der Tension ausreicht.

Danach ist:

$$d\ln M_1 + d\ln M_2 + 2 d\ln (M_1 + M_2) = d\ln 4 C_D^4,$$

$$\text{oder:} \quad \frac{dM_1}{M_1} + \frac{dM_2}{M_2} + \frac{2(dM_1 + dM_2)}{M_1 + M_2} = 4 Q_D,$$

und wenn $M_1 = M_2$:

$$dM_1 + dM_2 = dZ = 2 M_1 Q_D.$$

Die Änderung von dZ , welche diejenige der Maximaltension bedingt, ist also beim Anfang des Umwandlungsintervalls für beide Lösungen, Doppelsalz allein und Doppelsalz mit ZM_1 , gleich.

In dem Punkte, in welchem beide Tensionen ebenfalls gleich sind,

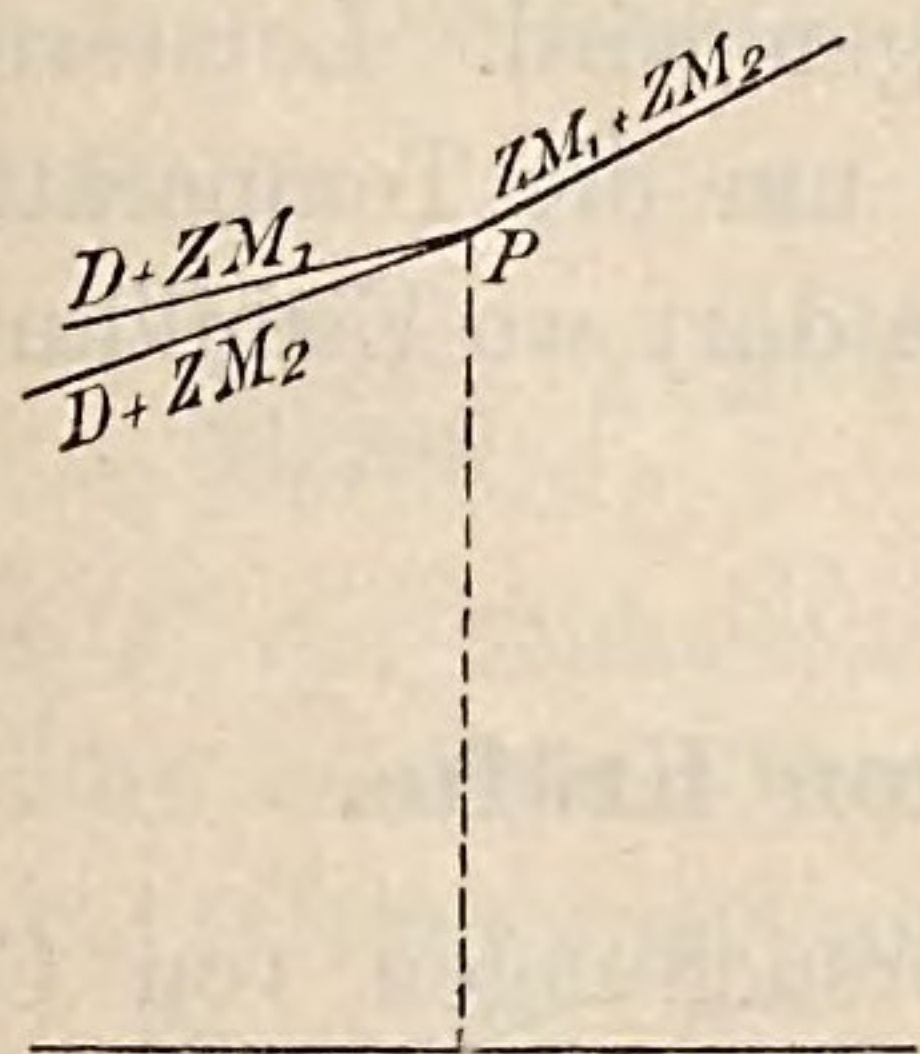


Fig. 22.

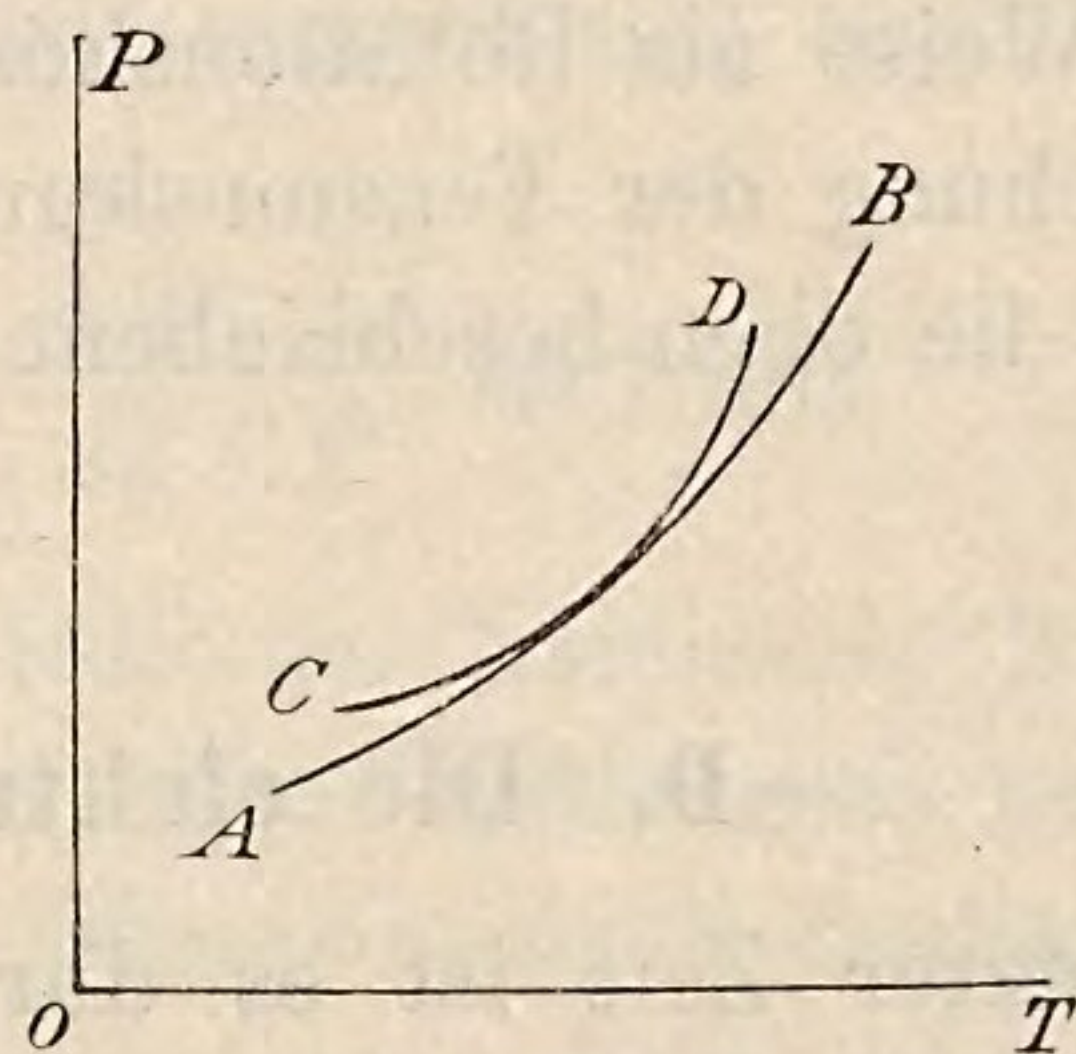


Fig. 23.

findet also eine tangentielle Berührung der Kurven statt, wie aus Fig. 23 hervorgeht. Dass dabei vor und nach der Berührung der Lösung, welche

in Bezug auf zwei Salze gesättigt ist, eine kleinere Tension zukommt, liegt auf der Hand. In Figur 23 bezieht sich die Kurve AB auf Doppelsalz mit M_1Z und Kurve CD auf das Doppelsalz allein. Es ist hiernach leicht ersichtlich, dass eine genaue Bestimmung der hier in Frage kommenden Temperatur durch Tensionsmessung kaum aussteht.

Die Siedegrenze. Die Entwicklung der Fig. 21 (Seite 25) führt unter Bezugnahme auf die Temperaturänderung zu einem Tensionsbilde, das bis zu Temperaturen über 100° durchgeführt werden kann. Dieses Tensionsbild entspricht ganz der Fig. 20 und verhält sich dazu wie in Fig. 21

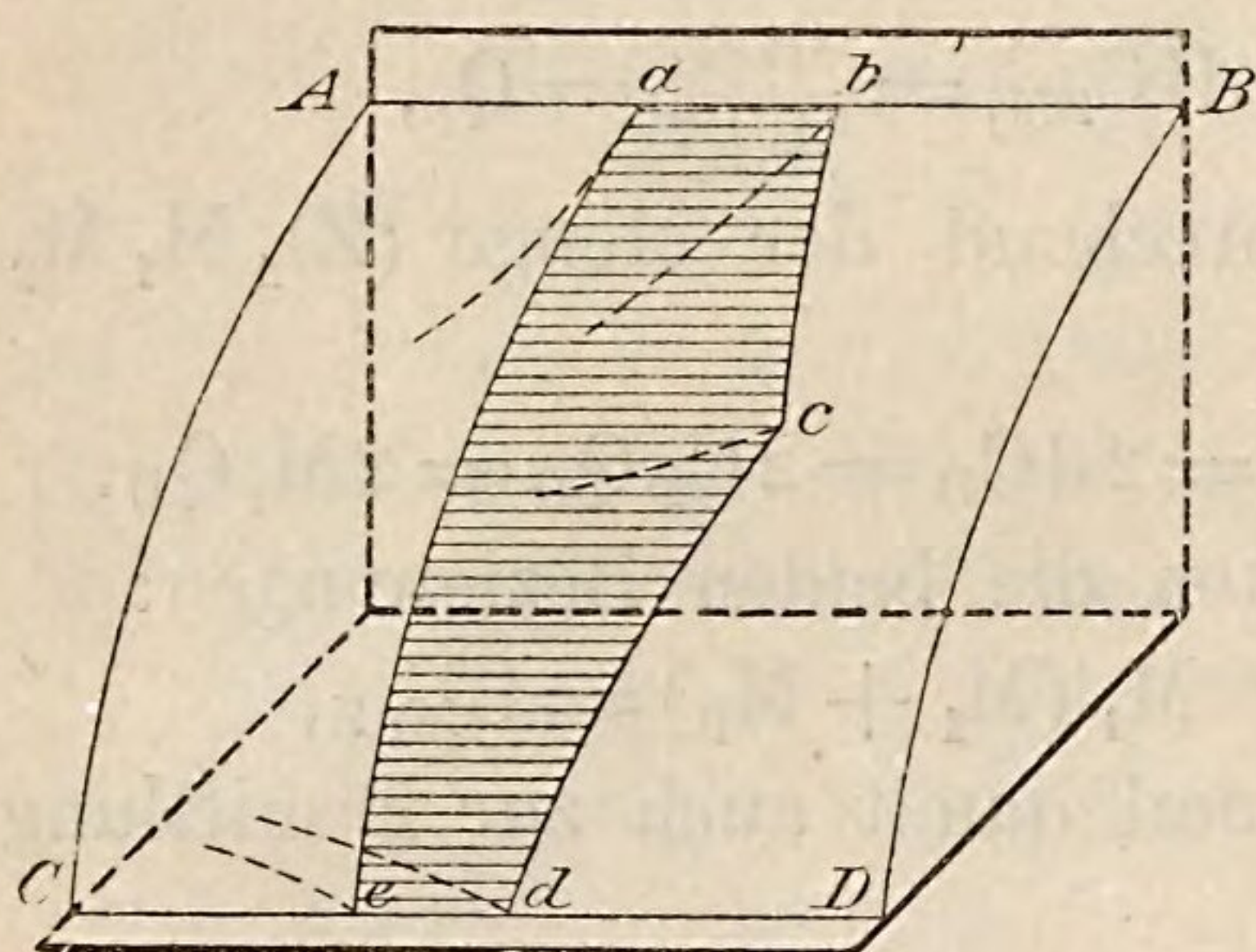


Fig. 24.

acdbef zu ACDBO. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Tension ebenfalls und infolgedessen entfernt sich das Tensionsgebilde allmählich von der Temperaturaxe, bis es schliesslich die Siedegrenze schneidet, die als eine cylindrische Fläche um die Temperaturaxe mit dem Radius 760 mm eingezeichnet werden kann. Diese Schnittfigur umfasst sämtliche Siedepunkte sowohl der gesättigten wie der unge-

sättigten Lösungen bis zum reinen Wasser. Fig. 24 giebt ein Bild davon und zwar wird hier die cylindrische Grenzfläche ABCD in abcde geschnitten: ae entspricht der niedrigsten Temperatur, dem Siedepunkte des reinen Wassers, b und d denjenigen der an M_1Z bez. M_2Z gesättigten Lösungen und c schliesslich der höchsten Temperatur, dem Siedepunkte der an beiden Einzelsalzen gesättigten Lösung.

Der Vollständigkeit halber sei noch hinzugefügt, dass sich sämtliche Gefrier- und kryohydratische Punkte ebenfalls aus demselben Tensionsgebilde ergeben, falls die Fläche für die Maximaltension des Eises in analoger Weise als Rotationskörper eingetragen wird. Letzterer entsteht durch Drehung der Tensionskurve des Eises um die Temperaturaxe und schneidet die oben beschriebene Figur gerade dort wo Eisbildung auftritt.

D. Die elektromotorischen Kräfte.

In letzter Zeit ist es durch die Untersuchungen von Cohen und Bredig¹⁾ möglich geworden, die Lage der Umwandlungstemperatur auch auf elektrischem Wege zu bestimmen. Da man in elektrischer Form

¹⁾ Siehe S. 1.

die Arbeit zu messen vermag, welche die Umwandlung leistet, führt man ober- und unterhalb der Umwandlungstemperatur diese Messungen aus und findet bei dieser Temperatur selbst die Arbeit gleich Null, da Gleichgewicht vorliegt.

Einfache Umwandlung. Wir wollen mit dem einfachen Fall beginnen, wo Doppelsalzbildung ausgeschlossen ist und nur die Umwandlung der Krystallform oder des Krystallwassergehaltes eines Salzes vorliegt. Ein solches Beispiel ist z. B. das Zinksulfat, welches bei 38° eins seiner sieben Wassermoleküle verliert. Denken wir uns, um die einfachste Form zu wählen, ein derartiges Salz ZM , welches wenig löslich ist und bei bestimmter Temperatur seine Krystallform ändert, so läuft die elektrische Methode wesentlich darauf hinaus, die Verschiedenheit der Konzentrationen der an beiden Formen von ZM gesättigten Lösungen zur Bildung einer Konzentrationskette zu verwenden. Bei der Umwandlungstemperatur liegt keine Konzentrationsverschiedenheit vor, da bei dieser die Lösungen identisch sind.

Theoretisch sehr einfach ist die in Fig. 25 dargestellte Versuchsanordnung. In zwei cylindrischen Gefäßen stehen die beiden Lösungen des Salzes MZ mit je zwei Elektroden in Berührung, deren eine aus dem Metall M besteht, während die andere durch Quecksilber und darüber geschichtetes (unlösliches) Quecksilbersalz HgZ gebildet wird. Bei dieser Versuchsanordnung verdünnt sich nun die konzentriertere Lösung (links in Fig. 25), indem an der Metallelektrode M die entsprechenden M -Ionen abgeschieden werden und diese positiv laden, während die Z -Ionen sich mit dem Quecksilber verbinden und diesem negative Elektrizität erteilen. In der verdünnteren Lösung findet gerade der umgekehrte Vorgang statt und die Richtung des Stromes ist somit im Sinne der eingezeichneten Pfeile gegeben. Die elektromotorische Kraft ergibt sich nach bekannten Prinzipien zu:

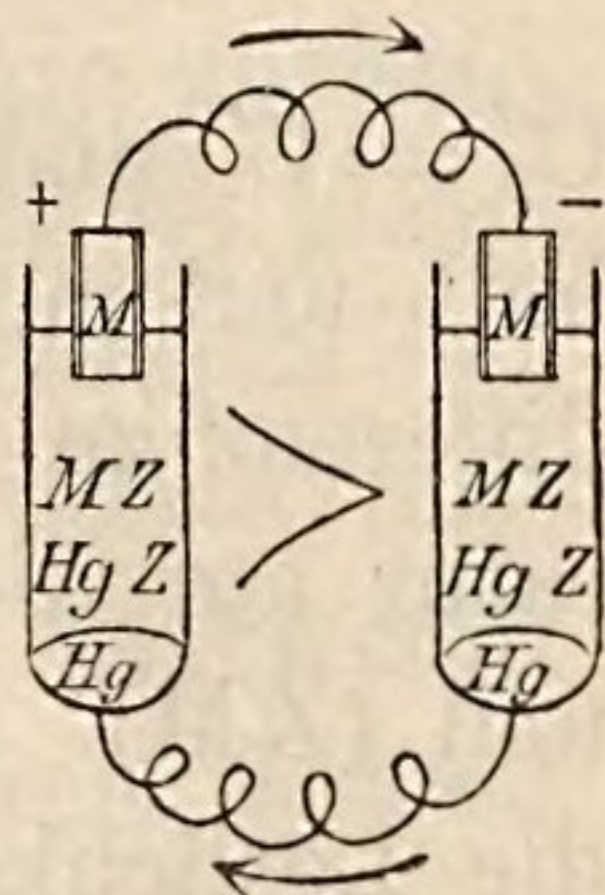


Fig. 25.

$$\frac{1}{23090} \cdot 2 \cdot 2 \cdot T \ln \frac{C'}{C''} \text{ Volt} = \frac{4 T}{23} \ln \frac{C'}{C''} \text{ Millivolt},$$

wo C' und C'' die beiderseitigen Konzentrationen bedeuten. Eine solche Kette, welche in dieser Form den Namen „Umwandlungselement“ führt, ist auch bei Gegenwart von instabilen (metastabilen) Zuständen noch brauchbar. Dieser Umstand wurde bis dahin ausser Acht gelassen und es muss unter Rücksichtnahme auf Fig. 19 (S. 23) betont werden, dass die drei bei der Umwandlungstemperatur zusammentreffenden Linien als Teile eines Systems zu betrachten sind, welches beim Durchziehen durch

Punkt P aus den drei Kurven erhalten wird. Teile dieses Systems beziehen sich dann aber auf übersättigte, also nicht stabile Zustände, welche jedoch bekanntlich unter Innehaltung besonderer Vorsichtsmassregeln verwirklicht werden können, und eben darauf beruht die Wirkung des Umwandlungselementes. Man führt durch Erwärmen der einen Abtheilung bis oberhalb der Umwandlungstemperatur die Umwandlung des Inhaltes bis ganz zu Ende (was für das Innehalten der nachher auftretenden Übersättigung wesentlich ist) und arbeitet dann mit dem Element etwas — aber ganz wenig — oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur, wobei der in jeder Zelle vorhandene Zustand bestehen bleibt. Die beiderseitigen Konzentrationen gehen dabei, je nachdem man oberhalb oder unterhalb der Umwandlungstemperatur arbeitet, im entgegengesetzten Sinne auseinander und bei dieser Temperatur tritt Identität ein.

Durch diese Überlegung wird es möglich, in obigem Ausdruck:

$$E = \frac{4T}{23} \ln \frac{C'}{C''}$$

den Werth für $\ln \frac{C'}{C''}$ zu bestimmen. Bei der Umwandlungstemperatur ist $C'' = C'$ und demnach die elektromotorische Kraft gleich Null. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur hat man es mit der Konzentrationsdifferenz zu thun, welche durch die verschiedene Wirkung dieser Temperatur auf die Löslichkeit des Salzes ZM in den beiden Formen $(ZM)'$ und $(ZM)''$ hervorgebracht und wiederum durch die Grundgleichung für die Löslichkeitsänderung bedingt wird:

$$d \ln C' = \frac{q'}{4T^2} \quad \text{und} \quad d \ln C'' = \frac{q''}{4T^2}.$$

Also ist:

$$d \ln \frac{C'}{C''} = \frac{q' - q''}{4T^2} = \frac{Q}{4T^2},$$

worin q' und q'' die Wärmemenge darstellt, welche bei der Ausscheidung einer Kilogramm-molekel von $(ZM)'$ resp. $(ZM)''$ aus der Lösung entwickelt wird. Gleichzeitig ist $q' - q'' = Q$, d. h. die Umwandlungswärme einer Kilogramm-molekel von $(ZM)''$ in $(ZM)'$.

Bezeichnen wir nun die durch eine Temperaturdifferenz dT erregte elektromotorische Kraft mit $\frac{dE}{dT}$, so ist

$$\frac{dE}{dT} = \frac{Q}{23P},$$

wobei P die absolute Umwandlungstemperatur bedeutet.

Graphisch werden diese Verhältnisse in Fig. 26 dargestellt, in welcher vom Punkte O aus, dem absoluten Nullpunkte, der Wert $\frac{Q}{23}$ vertikal bis zum Punkte q und nach rechts die absolute Umwandlungstemperatur als OP aufgetragen ist. Die Linie qP giebt die Änderung der elektromotorischen Kraft wieder, welche bei P unter Zeichenwechsel des Stromes durch den Nullpunkt geht.

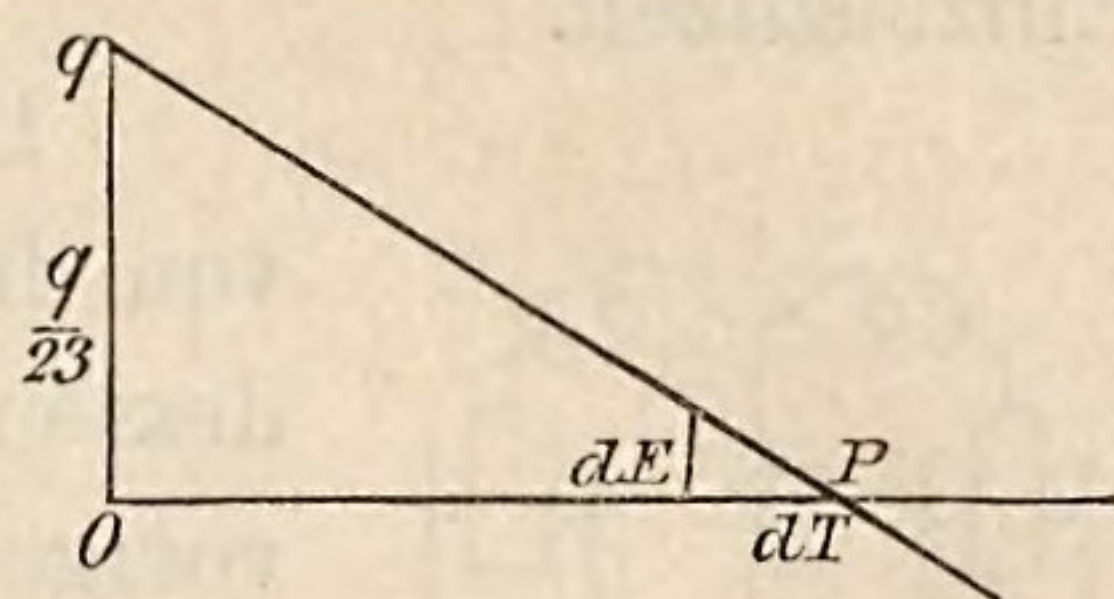


Fig. 26.

Ferner besteht die verlangte Beziehung: $\frac{dE}{dT} = \frac{Oq}{OP} = \frac{Q}{23} : P$.

Die elektromotorische Kraft bei der Doppelsalzbildung.

Wir wollen nun die vorstehenden Betrachtungen auch auf die oben ausführlich abgehandelte Doppelsalzbildung ausdehnen und haben uns wiederum mit drei gesättigten Lösungen zu befassen: der gemeinschaftlichen Lösung der Einzelsalze einerseits und der vom Doppelsalz mit je einem der beiden Einzelsalze andererseits. Werden die oben besprochenen aus zwei Zellen bestehenden Ketten angewendet, sind demnach drei Kombinationen denkbar, denen allen das gemeinschaftliche Prinzip zukäme, dass bei der Umwandlungstemperatur die elektromotorische Kraft gleich Null ist und unterhalb oder oberhalb dieser Temperatur ein Strom in entgegengesetzter Richtung auftritt. Ferner ist noch zu berücksichtigen, dass der Metallpol der Elemente sowohl aus M_1 als auch aus M_2 angefertigt werden kann, da beide Formen zu demselben Hauptresultat führen. Kommt z. B. Metall M_1 zur Anwendung, beträgt die elektromotorische Kraft:

$$\frac{4T}{23} \cdot 1 \left(\frac{C'}{C''} \right)_{M_1 Z}.$$

Auch hier ermöglicht uns die Tabelle auf Seite 23 einen klaren Einblick in die vorliegenden Verhältnisse und eine sehr einfache Schlussfolgerung. Damals ergab sich:

$$\begin{aligned} \text{für } ZM_1 \text{ und } ZM_2 (1, 2) \quad ZdlM_1 &= (Z + M_2)Q_1 - M_2 Q_2 \\ \text{„ } ZM_1 \text{ und } D(1, 3) \quad \text{„} &= (Z + 2M_2)Q_1 - 2M_2 Q_D \\ \text{„ } ZM_2 \text{ und } D(2, 3) \quad \text{„} &= 2(Z + M_2)Q_D - (Z + 2M_2)Q_2, \end{aligned}$$

wo Q_1 , Q_2 und Q_D die durch $4T^2$ geteilten Präzipitationswärmen der beiden Salze und des Doppelsalzes bedeuten.

$$\text{Für } (1, 2) - (1, 3) \text{ ist } 4T^2 Zdl \left(\frac{C'}{C''} \right)_{M_1} = M_2 Q$$

$$\text{„ } (1, 2) - (2, 3) \text{ „ „ } \left(\frac{C'}{C''} \right)_{M_1} = -(Z + M_2)Q.$$

Q bezeichnet hier die Bildungswärme des Doppelsalzes aus den Einzelsalzen.

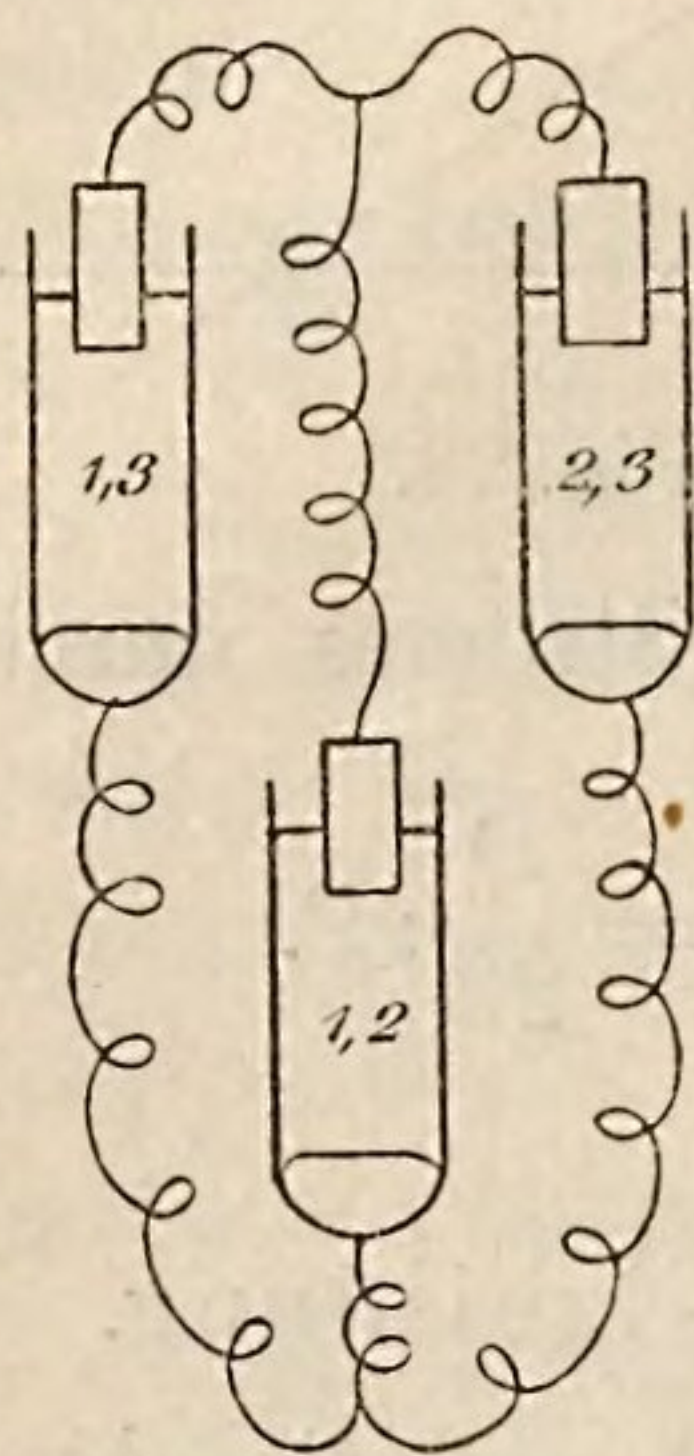


Fig. 27.

Daraus folgt, dass durch eine einfache Kombination von drei Zellen (vgl. Fig. 27) ein Strom erhalten wird, dessen elektromotorische Kraft ganz derjenigen im vorigen einfachen Falle entspricht. Einerseits haben wir die Zelle mit der Lösung der beiden Einzelsalze (1, 2) und anderseits zwei Zellen, welche die beiden Kombinationen des Doppelsalzes mit je einem der Einzelsalze enthalten (1, 3 und 2, 3).

Die elektromotorische Kraft des Gesamtstromes:

$$\frac{4T}{23} d l \left(\frac{C''}{C'} \right)_{M_1 Z}$$

wird mit Rücksicht darauf, dass

$$d l \left(\frac{C''}{C'} \right)_{M_1 Z} = \frac{-1}{4T^2 Z} \left\{ M_2 Q - (Z + M_2) Q \right\} = \frac{Q}{4T^2}$$

ist, zu

$$\frac{4T}{23} \cdot \frac{Q}{4T^2} = \frac{Q}{23T}.$$

Da T der Umwandlungstemperatur P entspricht, kommt dieser Wert ganz auf das bereits oben gefundene Resultat

$$\frac{dE}{dT} = \frac{Q}{23P}$$

hinaus und die Fig. 26 bringt auch die hier vorliegenden Verhältnisse zum Ausdruck.

Zweite Abteilung.

II. Methodik.

Das wesentlichste Interesse beim Studium eines Doppelsalzes in Bezug auf die oben entwickelten Gesichtspunkte knüpft sich an das Auftreten einer oder mehrerer Umwandlungen bei leicht zugänglichen Temperaturen. Doch ist auch die Art der Umwandlung entscheidend. Handelt es sich bei einer solchen z. B. nur um einen Wechsel in der Krystallform, oder um den Verlust von Krystallwasser unter Bildung eines anderen Hydrates, oder schliesslich um eine Schmelzung (eventuell ein sogenanntes Schmelzen im Krystallwasser), so fällt die betreffende Erscheinung ganz mit denjenigen Vorgängen zusammen, die man auch an einfachen Salzen, Hydraten etc. beobachten kann. Wesentlich ist also jedenfalls, dass der betreffenden Umwandlung eine Spaltung in einfache Salze zu Grunde liegt. In erster Linie handelt es sich demnach darum, derartige Fälle aufzufinden.

A. Dilatometrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Andeutung für die Existenz einer Umwandlungstemperatur. Ein sehr wertvolles Hilfsmittel gewährt hierbei in erster Linie die im theoretischen Teile (S. 10) ausführlich erörterte Thatsache, dass, bevor die eigentliche Spaltung des Doppelsalzes, bei dessen Umwandlungstemperatur also, eintritt, eine Andeutung dieses totalen Zerfalls wahrnehmbar ist. Es findet nämlich bei der Berührung mit Wasser eine teilweise Zerlegung unter Abscheidung eines der Einzelsalze statt. Das Doppelsalz befindet sich dann in seinem sogenannten Umwandlungsintervall, das mit der Umwandlungstemperatur abschliesst. Die beiden Doppelsalze Kupferkaliumchlorid $[\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ und Alaun $[\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ z. B. stehen in dieser Beziehung einander gegenüber. Beim Berühren des ersteren Salzes mit Wasser, resp. beim Umkrystallisieren desselben fällt Chlorkalium aus, während beim Alaun unter diesen Umständen keine Ausscheidung von Kaliumsulfat stattfindet. Dem entsprechend erfährt auch Kaliumkupferchlorid im Gegensatz zum Alaun eine Um-

wandlung¹⁾ bei 92° unter Spaltung in Chlorkalium und ein anderes Doppelsalz KCuCl_3 . Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, wie auch im theoretischen Teile (S. 12) erörtert wurde, dass ein Umwandlungsintervall um so grösser ist, je weiter die Löslichkeiten der Einzelsalze auseinanderliegen, und dass man unter Umständen bei Beobachtung des teilweisen Zerfalls von der Umwandlungstemperatur noch sehr weit entfernt sein kann. Ein schlagendes Beispiel hierzu ist das Kaliumbleijodid²⁾ $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das bei Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur teilweise unter Abscheidung von Bleijodid zerfällt und dennoch erst bei 190° eine Umwandlungstemperatur zeigt, die übrigens noch auf einfacher Abgabe von Krystallwasser und nicht auf einer Abspaltung von Einzelsalz beruhen kann.

In zweiter Linie liegen in der Litteratur Andeutungen vor, wo beim Krystallisieren je nach der Temperatur das Doppelsalz oder seine Bestandteile zur Ausscheidung kommen. So führte die Beobachtung von Kopp³⁾, dass beim Umkrystallisieren von Kupfercalciumacetat $\text{CaCu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zuweilen das Doppelsalz, zuweilen die Einzelsalze auskrystallisieren, wobei die Temperatur einen Einfluss zu haben schien, zur Entdeckung einer sehr interessanten bei 77° liegenden Umwandlungstemperatur⁴⁾, welche einen Zerfall des Doppelsalzes in die Einzelsalze veranlasst. Ähnliche Beobachtungen von Scacchi⁵⁾ und Wyruboff⁶⁾ führten zur Auffindung der Umwandlungerscheinungen bei den Racematen⁷⁾.

Eine dritte Andeutung wird dadurch gegeben, dass, falls an einem bestimmten Salze Umwandlungerscheinungen nachgewiesen sind, ähnliche Verhältnisse bei verwandten Salzen angetroffen werden. So fand Meyerhoffer im Anschluss an das Studium der Spaltungerscheinungen beim Kupferkaliumchlorid eine ganze Gruppe entsprechender Verhältnisse, wenn er das Chlor durch Brom, Kalium durch Ammonium und organische Analoga ersetzte. Van Leeuwen beobachtete ferner die an den bereits erwähnten Racematen aufgefundenen Spaltungseigentümlichkeiten auch an den einfachen Kalium- und Ammoniumseignettesalzen.

Sicherstellung der Existenz einer Umwandlungstemperatur. Liegen die eben erwähnten Andeutungen der Umwandlung für

¹⁾ Meyerhoffer. Zeitschr. f. physikal. Chemie 3, 336.

²⁾ Schreinemakers. Zeitschr. f. physik. Chemie 10, 467.

³⁾ Berl. Berichte 17. 1116.

⁴⁾ Reicher. Zeitschrift f. physik. Chemie 1, 220.

⁵⁾ Rendiconti di Napoli 1865, 250.

⁶⁾ Annal. de chim. et de phys. (6) 9, 224; Bull. de la soc. chim. 45, 52.

⁷⁾ van't Hoff und van Deventer. Zeitschr. f. physikal. Chemie 1, 173, Goldschmidt, Jorissen l. c. 17, 49, Goldschmidt l. c. 17, 505.

irgend ein Doppelsalz vor, so geschieht die weitere Sicherstellung am bequemsten auf mikroskopischem Wege. Lehmann¹⁾ hat zu diesem Zweck am Mikroskop Vorrichtungen angebracht, die ganz Vorzügliches zu leisten vermögen, doch lässt sich die Aufgabe, um die es sich hier handelt, auch mit dem einfachsten Mikroskop und unter Benutzung der einfachsten Hilfsmittel erreichen.

Man bringt das gröblich gepulverte Doppelsalz auf einen gewöhnlichen Objektträger, deckt ein kleines, flaches Uhrglas (Sattinetglas) als Deckglas darüber und feuchtet das Salz mit Wasser nur so schwach an, dass es sich bei dem nun folgenden Erhitzen nicht vollständig löst. Zum Erwärmen kann man ein einfaches in der Mitte durchlöchertes Stück Eisenblech benutzen, welches in der Weise auf den Objektisch gelegt wird, dass es seitlich etwas über den Rand des Tisches herausragt, um ein Erhitzen mit der Flamme zu ermöglichen. Sehr geeignet für den vorliegenden Zweck ist eine

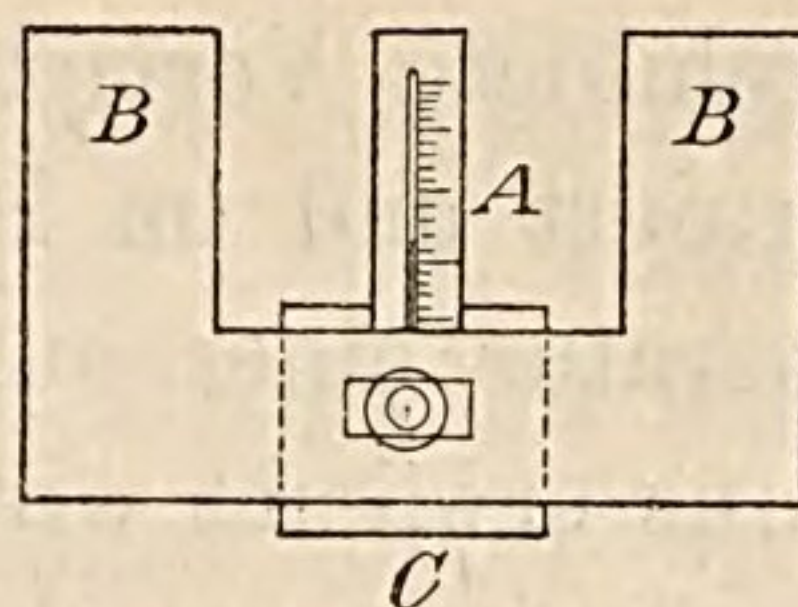


Fig. 28.

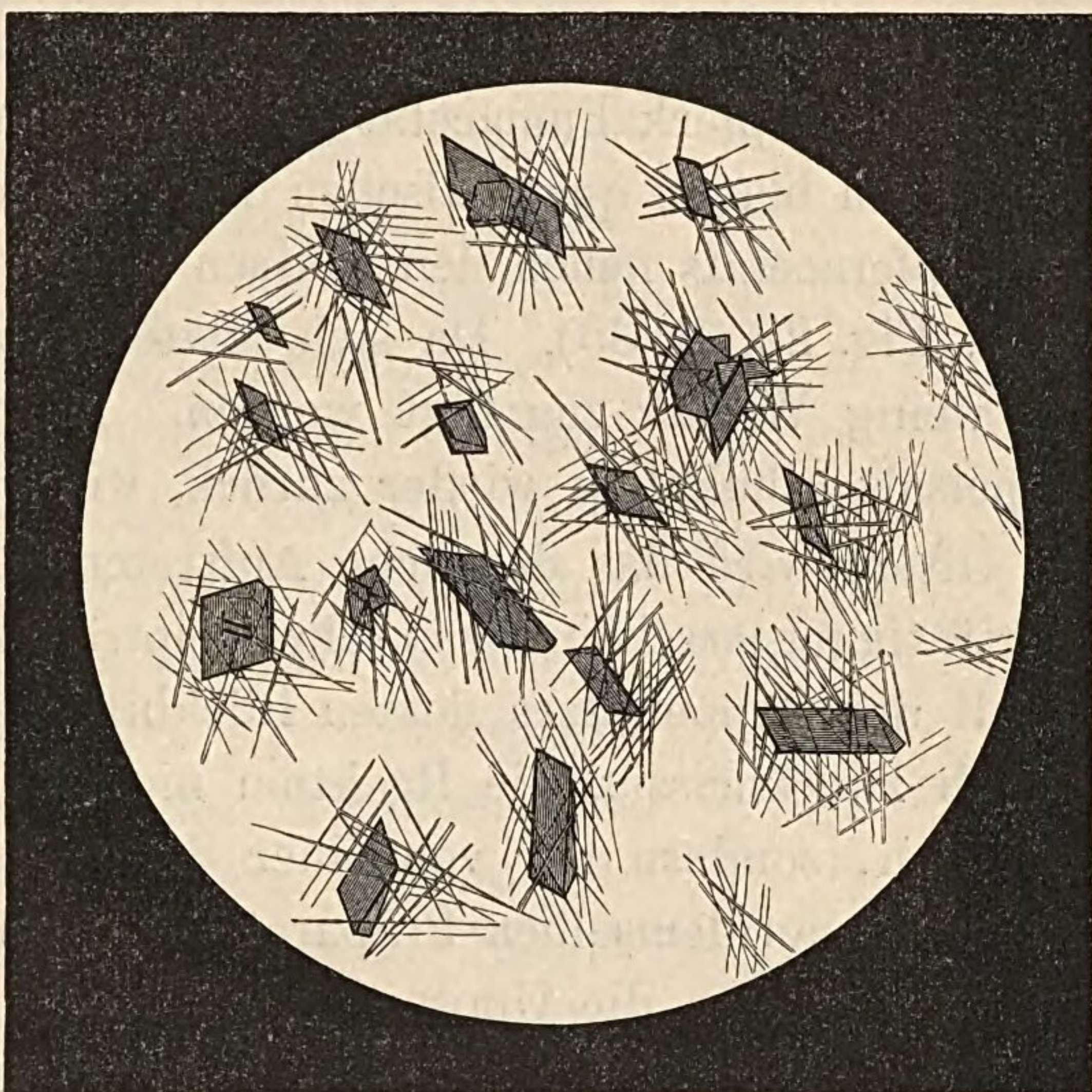


Fig. 29.

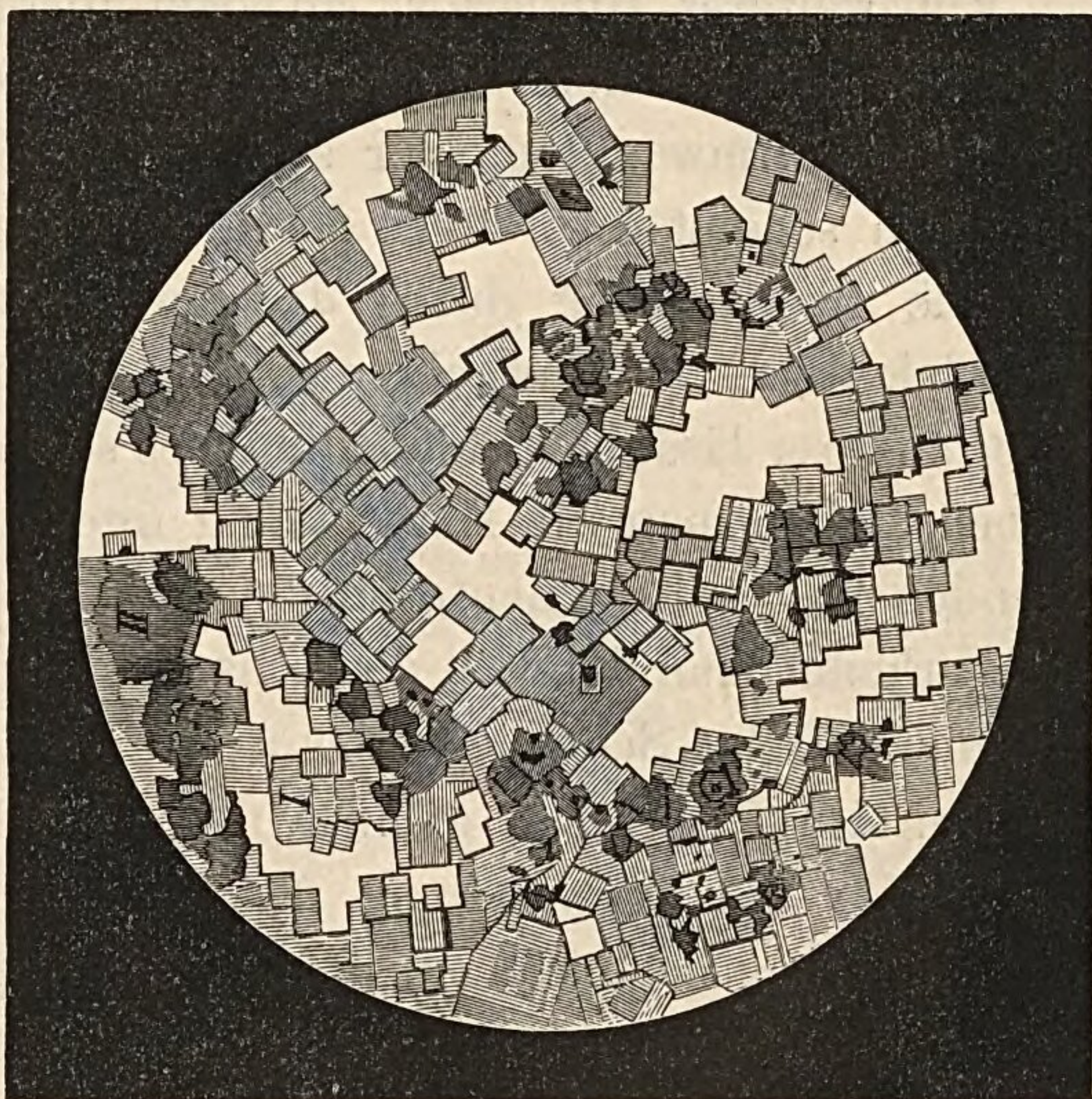


Fig. 30.

¹⁾ Lehmann, Molekularphysik. 1888.

in Fig. 28 abgebildete Vorrichtung, welche für mikroskopische Gährversuche konstruiert und im Handel zu haben ist. Das Thermometer A giebt die Temperatur einer auf dem Objektisch liegenden Metallplatte an, die von B aus erwärmt wird. Tritt eine Umwandlung ein, so lassen sich die beiden Spaltungsprodukte bisweilen sehr deutlich wahrnehmen und ist in einem solchen Falle die Wahrscheinlichkeit sehr gross, dass der gesuchte Doppelsalzerfall vorliegt. Sehr hübsch zeigt z. B. das Kupferkaliumacetat diese Erscheinung, wo beim Erwärmen der grossen blauen quadratischen Krystalle die kleinen grünen Rhomben des Kupferacetats neben den weissen Nadeln des Kaliumacetats entstehen (vergl. Fig. 29, S. 35). Da sich letzteres Salz sehr leicht löst, darf nur sehr wenig Wasser zugefügt werden. Beim Abkühlen bildet sich das Doppelsalz allmählich wieder zurück, wie Fig. 30, S. 35 zeigt

Öfters wird das deutliche Auftreten des Umwandlungsbildes durch Übersättigungserscheinungen sehr beeinträchtigt, welche z. B. nach völligem Zerfall des Doppelsalzes dessen Rückbildung verhindern können. Es ist deshalb zweckmässig, die Reaktion nicht an allen Punkten bis zu Ende zu führen, sondern nur von einer Seite aus zu erwärmen. Man kann dann leicht an demselben Präparat beide Phasen gleichzeitig beobachten und in der Mitte die Umwandlung vor sich schreiten sehen und zwar in entgegengesetzter Richtung, je nachdem die Temperatur in dem einen oder anderen Sinne wechselt.

Ein weiteres Hindernis, an dem diese Voruntersuchung scheitern kann, tritt schliesslich bisweilen infolge der grossen Langsamkeit auf, mit der die Umwandlung vor sich geht. Speziell bei organischen Verbindungen scheint dies öfters der Fall zu sein. Unter diesen Umständen wird die Beobachtung durch die Anwendung eines Okularmikrometers sehr erleichtert. Das Anwachsen der einen Form auf Kosten der anderen oder zweier anderer lässt sich mit Hilfe eines solchen Instrumentes besser wahrnehmen, indem man die Entwicklung irgend eines Paares der beieinander liegenden Krystallfragmente an den Teilstrichen des Mikrometers verfolgt. Öfters erkennt man dann an den scharfen Kanten des einen Krystalls dessen Zunahme und das Schwinden des anderen an der Abrundung der Konturen.

Bestimmung der genauen Lage der Umwandlungstemperatur. Da die Umwandlung fast immer von einer sehr bedeutenden Volumänderung begleitet ist, lässt sich die genaue Bestimmung der Umwandlungstemperatur am leichtesten auf dilatometrischem Wege ausführen. Um auch mit kleinen Mengen und schnell arbeiten zu können, bedient man sich am besten des in Fig. 31 abgebildeten Instrumentes. Es besteht aus dem Reservoir bc, welches 12 cm lang ist und einen

inneren Durchmesser von 1 cm hat, mit dem 4 mm weiten Ansatzrohr ab und der ca. 70 cm langen und noch nicht 1 mm weiten Kapillare cd. Das Ansatzrohr ab dient zur Füllung des Reservoirs mit der zu untersuchenden Substanz. Um zu verhüten, dass etwas von der Füllmasse in die Kapillare cd gelangt, ist bei c ein kleines Ventil in der Form einer mit Stiel versehenen Glas- kugel angebracht. Soll die nöthige Flüssigkeit (meistens Petroleum) in das Dilatometer gebracht werden, schmilzt man zunächst bei a zu, kehrt das Instrument um und befestigt das Rohr bei d mittelst Gummistopfen in der Erweiterung f des Knierohrs e, welches vorher mit einer geringen Menge der betreffenden Flüssigkeit beschickt war. Verbindet man nun e mit einer Quecksilberluftpumpe, so entweicht, zumal bei vorsichtigem Erwärmen, die Luft des Apparates vollständig in Blasen durch die Flüssigkeit, und diese wird bei Lufteintritt das Reservoir und die Kapillare erfüllen. Da sich das Niveau der Flüssigkeit beim Beginn des Versuches in der Kapillare unweit c befinden muss, entfernt man die in f übrig gebliebene Flüssigkeit durch Pumpen mittels einer sehr dünnen Kapillare, die in d bis zu c hineingeschoben werden kann. Nachdem schliesslich das Rohr bei d zugeschmolzen worden ist, befestigt man am Apparat eine zur Ablesung dienende Millimeterskala.

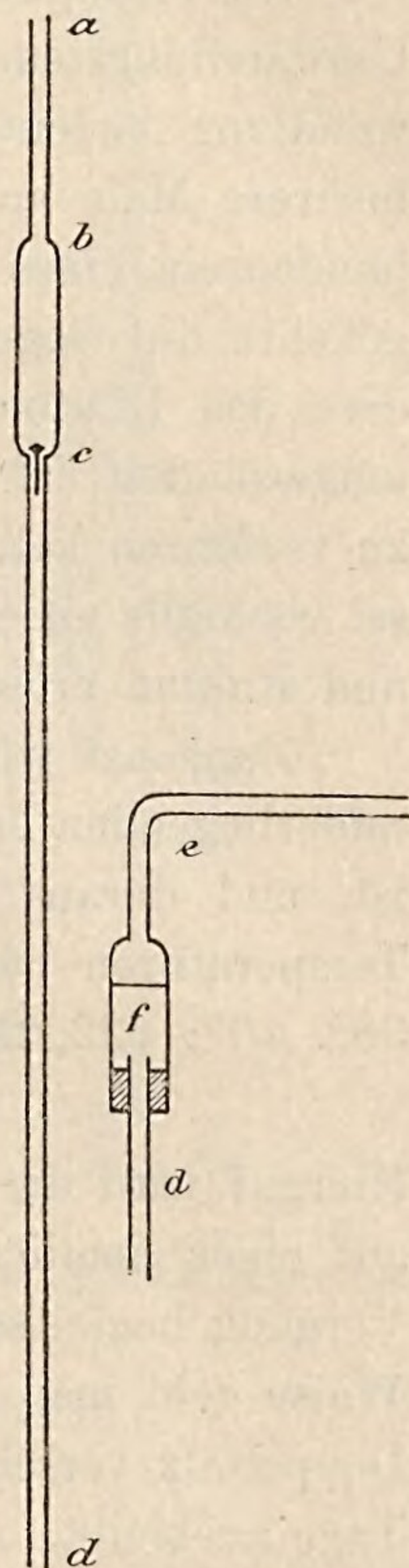


Fig. 31.

In den Fällen, wo schon die mikroskopische Beobachtung mittels Thermometervorrichtung eine ungefähre Schätzung der Umwandlungstemperatur ermöglichte, lässt sich die exakte Bestimmung im Dilatometer sehr leicht ausführen, doch ist sie auch ohne dies nicht schwierig. Als Beispiel für einen solchen Versuch soll das Doppelracemat von Natrium und Ammonium dienen, das bei $32\frac{1}{2}^{\circ}$ in die Einzelsalze zerfällt. Die Wahrscheinlichkeit einer Umwandlung war unter anderem durch die Analogie mit dem entsprechenden Natrium-Kaliumsalz angedeutet. Beim allmählichen Erwärmen des Dilatometers zeigt sich bei 38° ein deutliches Ansteigen: Niveau 167. Jetzt wird sofort zu allmählicher Abkühlung übergegangen; 37° : das Steigen hält an, Niveau 185; 36° : noch deutliches Steigen, Niveau 198; 35° : ebenfalls noch Steigen, Niveau 199; 34° : das Steigen wird zweifelhaft, Niveau 198. Man sieht hieraus, dass bei 35°

bei sinkender Temperatur dennoch Niveausteigerung als Folge der Umwandlung eintritt, erst bei 34° hört diese Erscheinung auf. Die genaue weiter unten näher ausgeführte Messung ergab die noch etwas unterhalb 34° liegende Temperatur von $32\frac{1}{2}^{\circ}$.

Zwei Hauptfaktoren sind es, welche jetzt diese genaue Bestimmung der Umwandlungstemperatur wesentlich erleichtern. Einerseits geht die Umwandlung bedeutend schneller vor sich, wenn sie sich schon ein oder mehrere Male an demselben Objekt vollzog, andererseits fördert das Vorhandensein eines Spaltungsproduktes dessen Neubildung, wie auch umgekehrt die Gegenwart von Doppelsalz dessen Entstehen begünstigt, so dass das Dilatometer am besten funktioniert, wenn sein Inhalt halb umgewandelt ist. Die Art und Weise, wie man am zweckmässigsten zu verfahren hat, um diese begünstigenden Bedingungen zu verwirklichen, sei ebenfalls an einem Beispiel und zwar am Doppelracemat von Natrium und Kalium erläutert, das bei $41\frac{1}{2}^{\circ}$ in die Einzelracemate zerfällt.

Zunächst wird der Niveaustand bei zwei oder drei etwas auseinanderliegenden Temperaturen ermittelt, ohne dass Umwandlung eingetreten ist, und daraus eine Formel für den Niveaustand N bei verschiedenen Temperaturen berechnet. In diesem Falle betrug das Niveau bei 36° , 38° , 40° : 222, 241, $260\frac{1}{2}$ und die daraus abgeleitete Formel lautete:

$$N = -124.5 + 9.625 t.$$

Hierauf wird die Umwandlung vollzogen, indem man das Rohr so lange auf einer ziemlich hohen Temperatur (hier etwa 60°) erhält, bis die den Vorgang begleitende Ausdehnung fast ihr Ende erreicht hat. Vorsichtiger Weise geht man dabei nicht ganz bis zur äussersten Grenze, da dann das Doppelsalz verschwunden ist und die Rückverwandlung zuweilen mehrere Tage ausbleibt. Jetzt stellt man wiederum den Niveaustand bei einigen Temperaturen fest und erhält so eine zweite Formel, die dem umgewandelten Inhalt entspricht. Für die Niveaustände 442, $421\frac{1}{2}$, 400 bei 46° , 44° , 42° wurde der Ausdruck: $-8.5 + 9.625 t$ gefunden. Diese Beobachtungen nehmen etwa einen Tag in Anspruch. Am nächsten Tage ist wieder Rückverwandlung eingetreten, und die eine Bedingung ist schon erfüllt, da die Masse bereits zweimal ihren Zustand geändert hat.

Nun wird das Verfahren ein drittes mal bei etwa halber Umwandlung wiederholt und der Niveaustand bei ziemlich hoher Temperatur auf etwa $66.5 + 9.625 t$ gebracht.

So vorbereitet kommt es jetzt darauf an festzustellen, ob bei gegebener Temperatur das Niveau steigt oder fällt. Falls man mehrere Grade vom Umwandlungspunkt entfernt ist, lässt sich diese Frage sehr schnell entscheiden, und zwar benutzt man am besten, um nicht

zu viel Zeit zu verlieren, da sich sonst die Umwandlung wieder vom Mittelzustande entfernt, einen nicht zu grossen, etwa 2 Liter fassenden Thermostaten (siehe Fig. 32), der aus einem cylindrischen Kupfergefäss besteht und mit einem Reichert'schen Thermoregulator (B) und einer Rührvorrichtung (A) versehen ist, die von einer Turbine nach Rabe oder einem Heissluftmotor nach Heinrici getrieben wird. Durch eine besondere Gaszuleitung D kann dieser Thermostat rasch angeheizt und dann längere Zeit auf konstanter Temperatur erhalten werden. Eine schnelle Abkühlung kann durch Absaugen des warmen Wassers mit dem Heber C und Nachgiessen von kaltem Wasser bewirkt werden. Es empfiehlt sich abwechselnd ober- und unterhalb der Umwandlungstemperatur zu arbeiten und so den Inhalt im Zustande der halben Umwandlung zu erhalten. In kurzer Zeit lässt sich dann der Umwandlungspunkt innerhalb weniger Grade abgrenzen, hierauf kommen die etwas länger dauernden Beobachtungen von Grad zu Grad, bis schliesslich bei einer bestimmten Temperatur das regelmässige Ansteigen und bei einer um einen Grad niedrigeren das regelmässige Sinken des Niveaus die gegenseitigen Umwandlungen erkennen lässt. An dem zum Beispiel gewählten Racemat wurden folgende Beobachtungen gemacht:

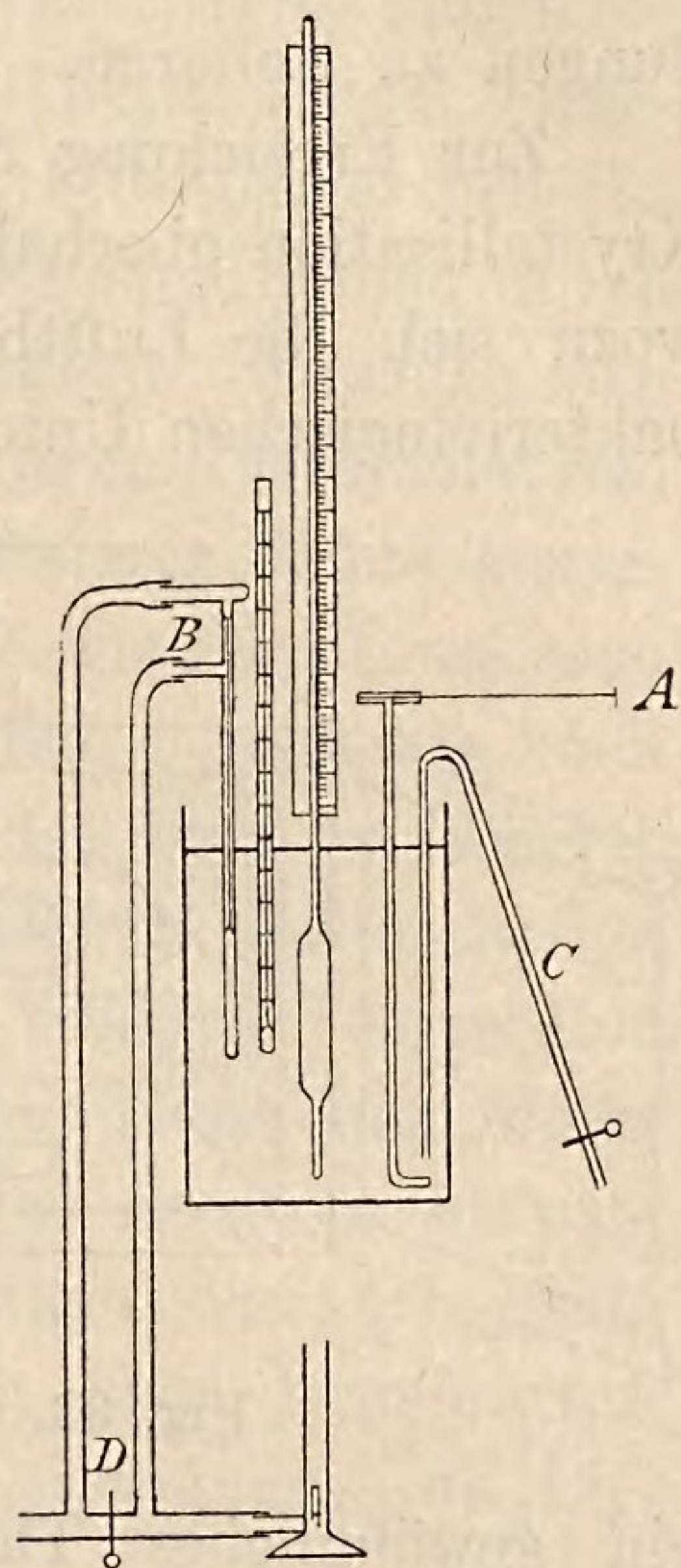


Fig. 32.

Temp.	Zeit	Dilatometerstand
42°	11. ⁴⁷	343.5
42°	2. ¹⁵	361
41°	2. ³⁵	348
41°	3. ¹⁵	333.75

Die gesuchte Temperatur liegt also zwischen 41° und 42°, etwa bei 41.5°. Indessen ist im vorliegenden Falle eine noch genauere Ermittlung möglich, da die Messungen bis auf Zehntelgrade ausgeführt werden können. Auch giebt eine Interpolation wahrscheinlich ziemlich zuverlässige Werte. Da bei

42° in 148 Minuten eine Steigung von 17.5 mm

und bei

41° in 40 Minuten eine Senkung von 14.25 mm

beobachtet wurde, so hätte dann

in 148 Minuten die Senkung 52.7 mm

betragen, woraus der Wert 41.75° für die Umwandlungstemperatur etwas genauer erscheint.

Bestimmung der Natur der Umwandlungserscheinung. Ist also eine Umwandlung durch die mikroskopische Beobachtung angedeutet, und hat man die zugehörige Temperatur ebenfalls mit dem Mikroskop möglichst genau ermittelt, so kommt es darauf an nachzuweisen, was bei der betreffenden Umwandlung vor sich geht, d. h. die gebildeten Verbindungen zu isolieren.

Zur Erreichung dieses Zieles ist es in erster Linie nötig, dass die Krystallisation oberhalb der Umwandlungstemperatur vorgenommen wird, wozu sich die Luftthermostaten ganz vorzüglich eignen, wie sie zu bakteriologischen Untersuchungen angewendet werden. Wie aus Fig. 33

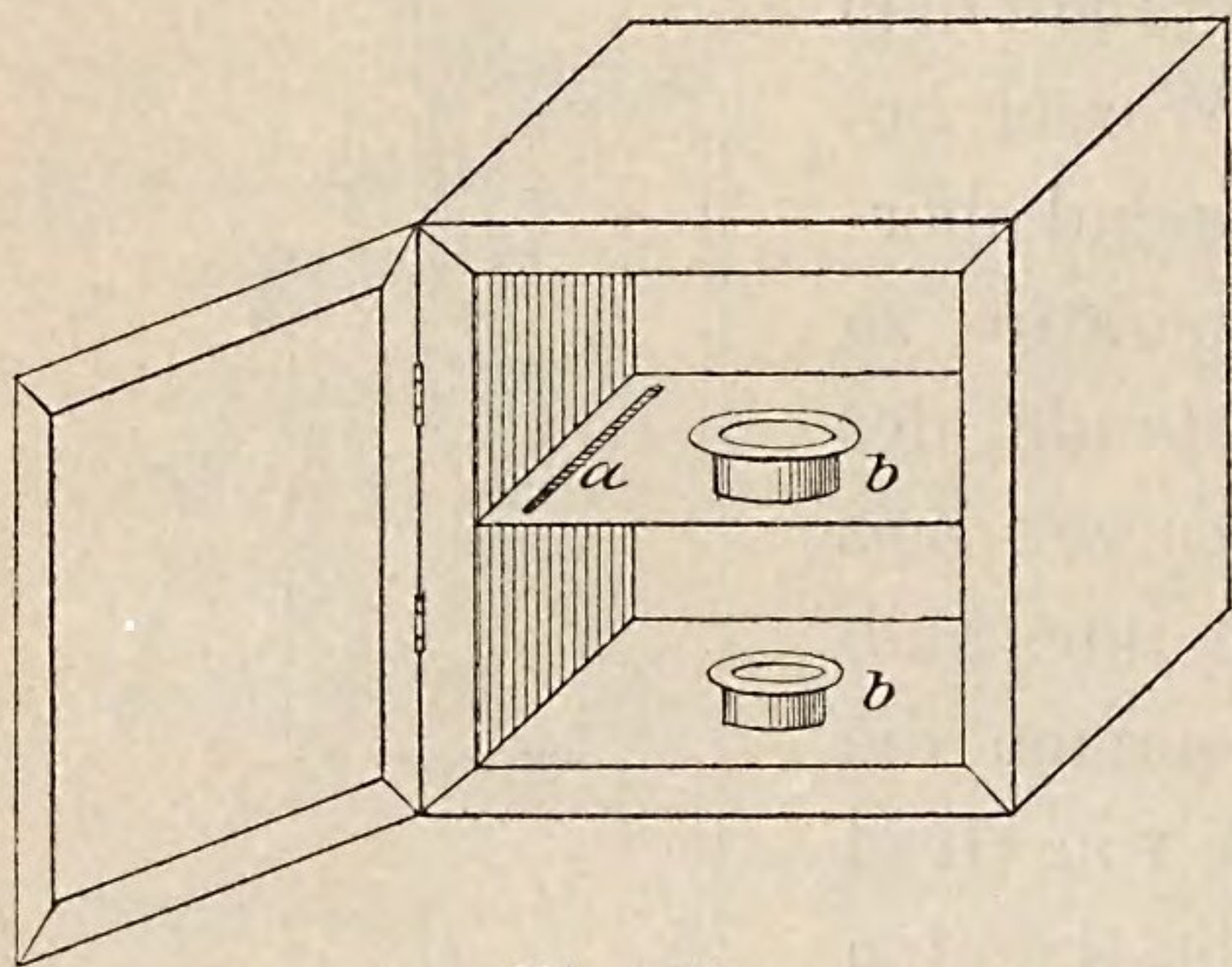


Fig. 33.

ersichtlich ist, handelt es sich hier um Kästen mit doppelten Wänden, deren Zwischenraum mit Wasser angefüllt ist, und einer äusseren Filzbekleidung. Auf eine sehr genaue Temperaturregulierung kommt es übrigens hierbei gar nicht an, es ist nur notwendig, dass oberhalb der Umwandlungstemperatur gearbeitet wird, und daher genügt auch eine einfache Flamme ohne Regulator und

ein gewöhnliches Thermometer im Krystallisationsraume. Wichtig ist vor allen Dingen die Ausbildung guter Krystallindividuen und eine geeignete Isolierung von der Mutterlauge.

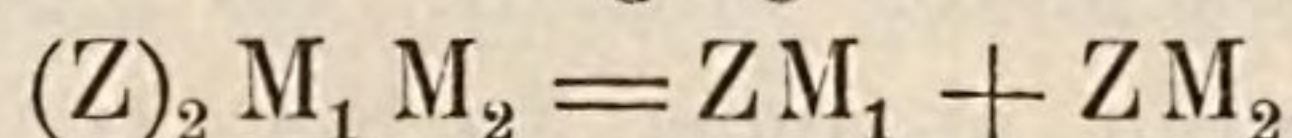
Eine gute Krystallisation lässt sich meistens auf die Weise erreichen, dass man von einer vorläufig erhaltenen Krystallmasse die am besten ausgebildeten Teilchen aussucht und in den Thermostaten auf Filtrierpapier legt, damit keine Rückverwandlung eintreten kann. Dann wird die Lösung auf dem Wasserbade so weit eingeengt, dass sich bei der Abkühlung im Thermostaten eine Krystallmenge abscheidet, die weder zu klein noch zu gross ist. Durch Abwägen der Krystallisierschale unter abwechselndem Zusatz von Wasser oder Salz wird man bald die geeignete Konzentration erhalten, worauf unter Erwärmen wieder gelöst, das verdampfte Wasser ergänzt und im Thermostaten in eine angefeuchtete Schale filtriert wird, um einer Krustenbildung an den zuerst durchlaufenden Tropfen vorzubeugen. Schliesslich wirft man einen der anfangs erhaltenen Krystalle in die Lösung, deckt gut zu, damit sich an der Oberfläche keine Krystalldecke bilden kann und lässt ruhig stehen. Unter diesen Umständen kann die Temperatur auch unter die Umwandlungstemperatur sinken, ohne dass Rückverwandlung eintritt; ja man

kann diesen Umstand dazu benutzen, um eine gelungene aber zu geringe Krystallisation sich weiter entwickeln zu lassen.

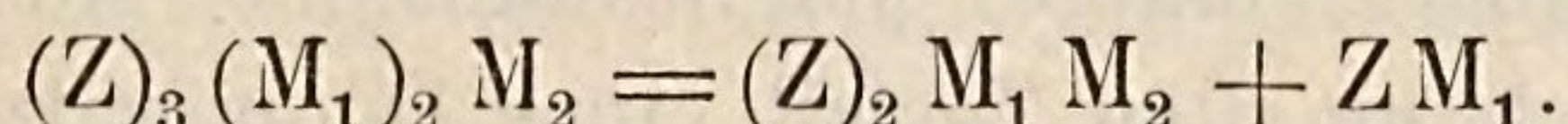
Zur Isolierung von der Mutterlauge ist eine gute Krystallisation Hauptbedingung, und dann muss auch das Herausheben der Krystalle aus der Flüssigkeit und deren Ausbreitung auf Filtrierpapier möglichst schnell oberhalb der Umwandlungstemperatur im Thermostaten vorgenommen werden. Während des Absaugens auf dem Fliesspapier bedeckt man das Salz am besten mit einer Schale, um eine Krustenbildung durch Eindampfen der anhängenden Mutterlauge zu verhindern. Scheiden sich unter diesen Umständen Einzelsalze aus, so ist deren Identifizierung, eventuell nach einem weiteren einfachen Umkrystallisieren, leicht auszuführen. Bilden sich aber andere resp. neue Doppelsalze, wie beim Erwärmen von $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wo CuKCl_3 entsteht, oder handelt es sich wie beim Astrakanit ($\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) um ein Doppelsalz, das nicht bei höherer Temperatur zerfällt, sondern sich dabei erst aus seinen Bestandteilen bildet, so muss das Umkrystallisieren offenbar bei höherer Temperatur vorgenommen werden. In diesem Falle wird die Reindarstellung öfters begünstigt, wenn der Mutterlauge eine aus vorläufigen Analysen hervorgehende Zusammensetzung gegeben wird, die derjenigen des auskrystallisierenden Körpers entspricht. So wird in dem eben angeführten Beispiel CuCl_3K in der Flüssigkeit nicht $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sondern $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu lösen sein.

Ist auf diese Weise der Mutterlauge eins der gebildeten Spaltungsprodukte entzogen worden, z.B. Natriumtartrat bei der Krystallisation einer Lösung von Seignettesalz oberhalb 50° , so scheidet sich das andere, hier Kaliumtartrat, bei einer weiteren Krystallisation meist leicht aus.

Ausscheidung von Krystallwasser bei der Umwandlung und Einfluss der Löslichkeit bei der Umwandlungerscheinung. Bisher setzten wir, zumal in dem theoretischen Abschnitt, stillschweigend voraus, dass die Bildung oder der Zerfall eines Doppelsalzes in der einfachsten Weise vor sich ginge also z. B. durch die Gleichung:



zum Ausdruck gebracht würde. Beim Zerfall des Kupferchlorkaliums $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden schon etwas verwickeltere Verhältnisse berührt, da hier die Spaltung zu einem neuen Doppelsalz führt, und die Gleichung dem entsprechend die Form annimmt:



Bis jetzt ist aber weder im ersten noch im zweiten Sinne ein Fall so einfacher Art aufgefunden worden, da bei dem Zerfall oder der Bildung eines Doppelsalzes regelmässig ein Austreten oder eine Aufnahme von

Krystallwasser als Begleiterscheinung beobachtet wurde und die Umwandlung regelmässig in der Weise stattfand, dass die durch Erhitzen eingeleitete Umwandlung mit einer Krystallwasserabspaltung verbunden war. Infolgedessen lässt sich die Frage nach einer etwa möglichen Bildung oder Spaltung eines Doppelsalzes beim Erwärmen dahin beantworten, dass, falls das Doppelsalz mehr Krystallwasser enthält als die Einzelsalze zusammen (z. B. beim Kupfercalciumacetat: Doppelsalz $\text{CuCa}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Einzelsalze: $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) der Zerfall beim Erwärmen zu erwarten ist. Hingegen wird der umgekehrte Vorgang stattfinden, wenn das Doppelsalz krystallwasserärmer ist, als die Einzelsalze. Ein Beispiel hierfür bietet der Astrakanit: Doppelsalz: $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Einzelsalze: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Diese Wasserausscheidung kann natürlich infolge der damit verbundenen Lösungserscheinungen das oben entwickelte Bild mehr oder weniger verzerren.

In dem äussersten Falle, wo das ausgeschiedene Wasser zur völligen Lösung eines neu auftretenden Produktes hinreicht, führt die eigentümliche Erscheinung des Zerfalles oder der Bildung von Doppelsalz zu einem einfachen Schmelzprozess, der sich auch an einem Salze oder Salzgemisch zeigt und von dem kaum zu sagen ist, ob er auf Zerfall oder Doppelsalzbildung beruht. Sehr leicht ist aber zu entscheiden, ob ein solcher Vorgang stattgefunden hat, da bei einer Umwandlung eine klare Schmelze auftritt.

Findet keine totale Verflüssigung statt, so hat man die Doppelsalzbildung vom Doppelsalzerfall zu unterscheiden. Im ersteren Falle liegt die Sache einfach. Das abgespaltene Wasser zerlegt teilweise das gebildete Doppelsalz, welches sich nach obigen Auseinandersetzungen (S. 11) bei der Umwandlungstemperatur noch in seinem Umwandlungsintervall befindet, sodass eins von den beiden Salzen, welche das Doppelsalz bilden, immer zum Teil unverändert bleibt, während die gebildete Lösung das andere überschüssig enthält. So bleibt beim Erhitzen einer Mischung von äquivalenten Mengen $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bis auf oder wenig über die Temperatur der Astrakanitbildung, 22° , nach beendeter Umwandlung neben Astrakanit $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ noch etwas Natriumsulfat in fester Form ungeändert übrig, während die gebildete Lösung überschüssiges Magnesiumsulfat enthält.

Handelt es sich um den Zerfall eines Doppelsalzes in seine Einzelsalze, so liegen zwei Möglichkeiten vor: einmal kann das eine der Spaltprodukte vollkommen in Lösung gehen, das andere mal können beide teilweise ungelöst bleiben. Nur der letztere Fall ist als eine eigentliche

Umwandlung in obigem Sinne anzusehen, da ersterer ebenso gut als eine Wasserabspaltung aufgefasst werden kann, bei der das gebildete Wasser eine zerlegende Wirkung auf einen Teil des Doppelsalzes ausübt. Ob der eine oder andere Fall vorliegt, lässt sich nicht durch die oben beschriebenen Hilfsmittel entscheiden, da z. B. beim Auskrystallisieren oberhalb der Umwandlungstemperatur nach Abscheidung des einen Salzes beim weiteren Einengen offenbar das zweite auskrystallisiert. Hingegen eignet sich das Dilatometer zur Lösung dieser Frage ganz gut. Wird nämlich ein Doppelsalz unter teilweiser Schmelzung in die beiden Einzelsalze zerlegt, so hat ein vorheriger Zusatz dieser beiden Einzelsalze auf die Umwandlungstemperatur keinen Einfluss, bildet sich aber nur eins der Einzelsalze oder gar ein anderer Körper, so wird ein Zusatz des andern Einzelsalzes oder im letzteren Falle von einem wie vom anderen, die Schmelztemperatur erniedrigen, weil jede Schmelzerscheinung durch einen in der Schmelze gelösten Fremdkörper in dieser Weise beeinflusst wird. So zerfällt z. B. Seignettesalz bei 49° teilweise unter Schmelzung und aus der Lösung lässt sich oberhalb dieser Temperatur Natriumtartrat in langen Nadeln isolieren, während sich nachher aus der Mutterlauge Kaliumtartrat ausscheidet. Um zu entscheiden, ob hier beide Einzelsalze auftreten, beschickt man das eine Dilatometer mit Seignettesalz allein, während in das andere ausser dem Doppelsalz noch ein etwa äquivalentes Gemisch der Einzelsalze gebracht wird. Bei gleicher Handhabung zeigen beide Dilatometer in allen Stücken die gleichen Erscheinungen und die gleiche bei 49° liegende Umwandlungstemperatur. Der Zerfall des Seignettesalzes beruht also thatsächlich auf Bildung der beiden Einzelsalze.

B. Tensionsbestimmung. Das Bremer-Frowein'sche Differentialtensimeter.

Eine sehr wertvolle Bestätigung der bisher erhaltenen Resultate und öfters eine noch schärfere Temperaturmessung gewährt die Bestimmung einiger Maximaltensionen unter Berücksichtigung aller Begleiterscheinungen, die bei der Umwandlungstemperatur zu erwarten sind. Schon im theoretischen Teile (S. 26) ist wiederholt darauf hingewiesen worden, dass bei der Umwandlungstemperatur drei Lösungen gleiche Maximaltensionen haben. Es sind dies die beiden gesättigten Lösungen des Doppelsalzes mit je einem der Einzelsalze und die an beiden Einzelsalzen gesättigte Lösung. Ausserhalb der Umwandlungstemperatur gehen die betreffenden Tensionskurven auseinander, und

demnach ist die Umwandlungstemperatur durch den Schnittpunkt je zweier dieser Tensionskurven bestimmt. Dieser Methode im Prinzip entsprechend, aber in Bezug auf die Ausführung weit überlegen ist eine vierte, die sich aus folgender Überlegung ergibt.

Der Doppelsalzzzerfall resp. die Doppelsalzbildung wurde in den bisher untersuchten Fällen stets von einer Krystallwasserausscheidung begleitet, und deshalb muss bei der Umwandlungstemperatur auch eine Bedingung erfüllt sein, die die Maximaltension des austretenden Krystallwassers mit derjenigen der sich bildenden gesättigten Lösung verknüpft. Bei Beginn der Umwandlung wird erstere selbstverständlich grösser sein wie die letztere, und bei der Rückverwandlung werden die Verhältnisse umgekehrt liegen, während das bei der Umwandlungstemperatur selbst eintretende

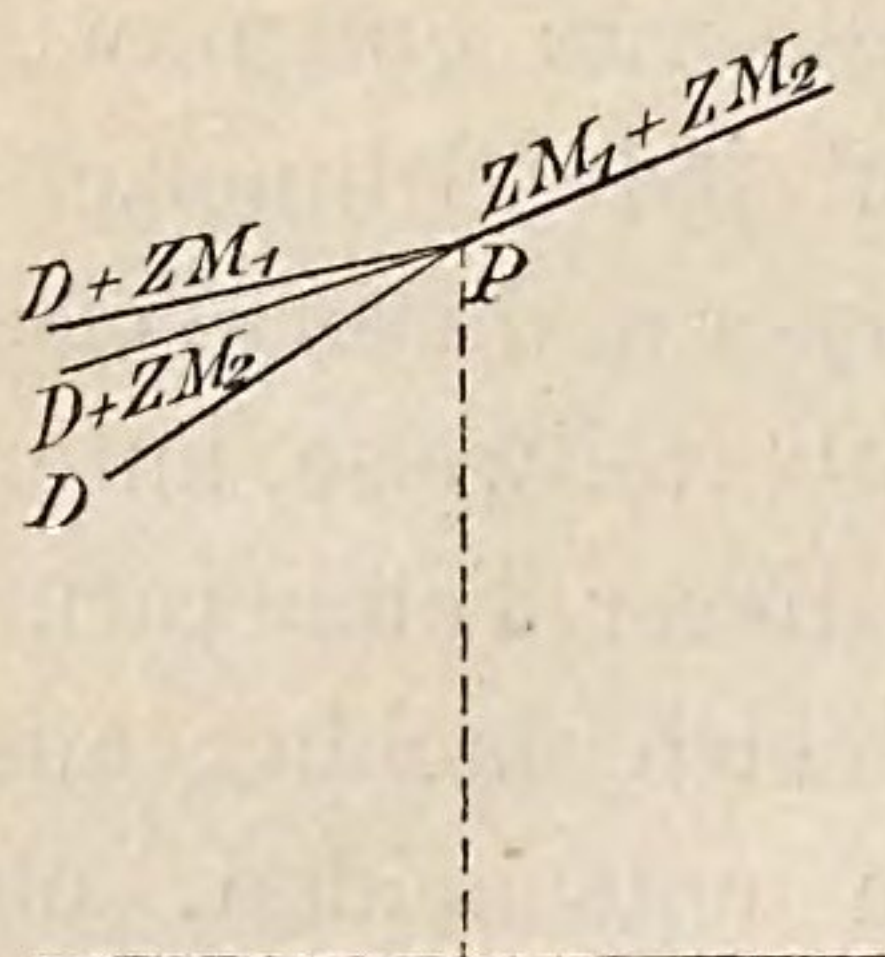
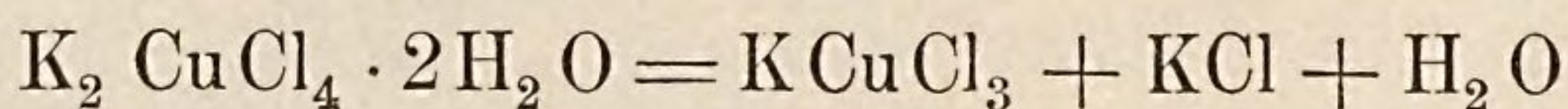


Fig. 34.

Gleichgewicht beiderseitige Gleichheit verlangt. Zu den drei Kurven in Figur 22 tritt also noch eine vierte, die Tensionskurve des Krystallwassers, hinzu, welche ebenfalls durch den Punkt P geht und links unterhalb der beiden Linien für die an Doppelsalz und je einem der Einzelsalze gesättigten Lösungen verlaufen muss, da die Tension des Krystallwassers die kleinere ist (siehe Kurve D in Figur 34). Rechts vom Punkte P, wo sich die Kurve auf einen in-

stabilen Zustand bezieht, muss sie oberhalb der Kurve für die an beiden Einzelsalzen gesättigte Lösung liegen.

Diese Angaben finden einen zahlenmässigen Ausdruck in den Messungen, welche bei der Spaltung des Kupferbikaliumchlorids in Chlorkalium und Kupfermonokaliumchlorid angestellt wurden. Diese Umwandlung geht nach der Gleichung:



bei 93° vor sich, wo die drei Tensionen, diejenige des Krystallwassers und die der beiden gesättigten Lösungen von $\text{K}_2 \text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit KCuCl_3 resp. KCl , den gleichen Wert von etwa 333 mm haben. Oberhalb 93° entsteht dann eine Lösung, welche in Bezug auf KCuCl_3 und KCl gesättigt ist. Werden die Tensionsbefunde¹⁾ zusammengestellt:

Temp.	Krystallwasser	Lösung mit KCl	Lösung mit KCuCl_3
74.6°	131 mm	187 mm	172 mm
Temp.		gesättigte Lösung von KCuCl_3 . KCl	
100°		448 mm	

so erhält man ein der Figur 34 entsprechendes Bild.

¹⁾ Zeitschrift f. physikal. Chemie 7, 202.

Aus dieser Figur geht gleichzeitig hervor, welches Tensionspaar von den sechs möglichen Kombinationen sich zur Bestimmung des Tensionschnittpunktes am besten eignet. Es ist dasjenige, welches unter dem grössten Winkel zusammenstösst, also die Kurve (D) für das Krystallwasser einerseits und eine der Kurven für die Lösungen des Doppelsalzes mit einem der Einzelsalze andererseits. Nach der auf Seite 26 angestellten Überlegung ist die Kombination mit dem weniger löslichen Einzelsalze, auf äquivalente Mengen berechnet, zu bevorzugen.

Zur Bestimmung des betreffenden Schnittpunktes, der Temperatur also, bei der die Tension des Krystallwassers derjenigen einer gesättigten Lösung von Doppel- und Einzelsalz gleichkommt, dient wohl am besten das Bremer-Froweinsche Tensimeter oder Differentialtensimeter in der etwas abgeänderten Form, wie es in Figur 35 abgebildet ist.

In die beiden Abteilungen d und e des Apparates werden die in Bezug auf ihre Tension zu vergleichenden Substanzen gebracht, nachdem sie vorher in geeigneter Weise zubereitet worden sind. Hat man z. B. einerseits eine gesättigte Lösung und andererseits Doppelsalzkristalle, so muss eine möglichst grosse Menge — etwa 3 Gramm — fein zerrieben und innig gemischt werden, um eine schnelle Einstellung des Maximalwertes zu erhalten. Da vom Doppelsalz die Krystallwassertension zu bestimmen ist und bei Anwesenheit einer auch nur sehr geringen Feuchtigkeitsmenge statt dessen die Tension der gesättigten Lösung gemessen würde, so empfiehlt es sich, einen Teil des Krystallwassers zu entfernen. Damit man in dieser Beziehung nicht zu weit geht, lässt man im Trockenschrank etwa die Hälfte des bei der Umwandlung sich abspaltenden Wassers verdampfen. Hat man z. B. die Tension des Kaliumnatriumracemats zu bestimmen, welches nach der Gleichung zerfällt:

$$2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_2 = (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2)_2 + (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$$

und wo demnach von 12 Wassermolekeln 8 austreten, so werden deren etwa 4, also ein Drittel, entfernt und das erhaltene inhomogene Präparat innig verrieben. Zu demselben Produkt gelangt man übrigens auch auf einem andern allerdings nicht so einfachen Wege, wenn man das Doppelracemat mit den beiden Einzelracematen verreibt. Die an Doppelsalz und einem der Einzelsalze gesättigte Lösung, welche in die andere Tensimeterabteilung

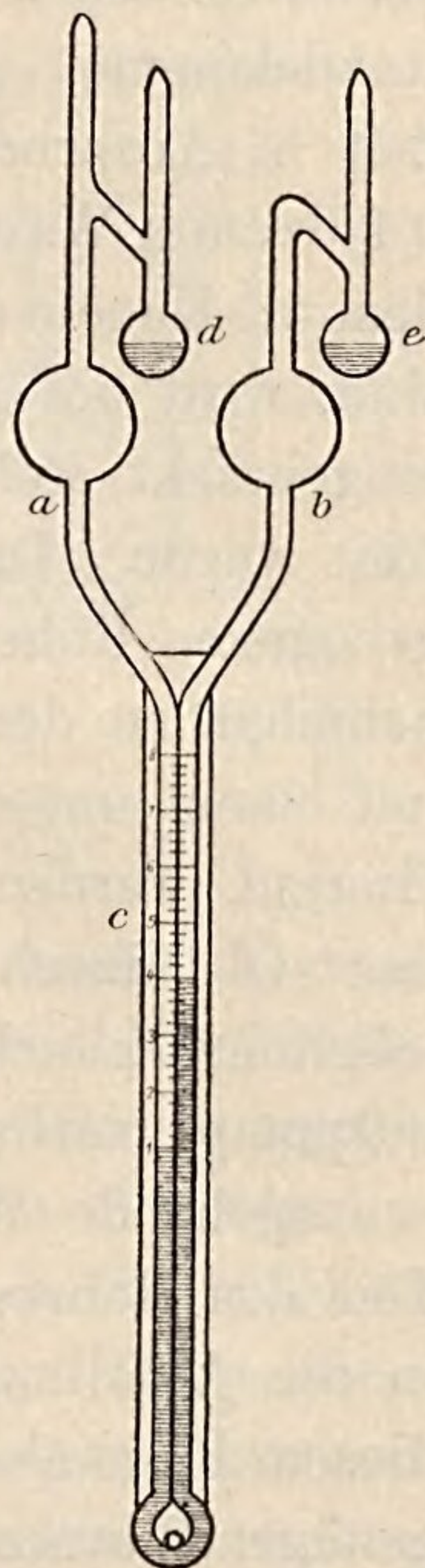


Fig. 35.

gebracht werden soll, stellt man durch Anfeuchten des Doppelsalzes allein her, da durch den Einfluss des Wassers eine teilweise Spaltung herbeigeführt und eins der Einzelsalze, und zwar das weniger lösliche, ohne weiteres Zuthun frei wird. Da jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass infolge einer hartnäckigen Übersättigung dieses Einzelsalz nicht abgeschieden wird, thut man besser, dem Doppelsalz von Anfang an eins der Einzelsalze, und zwar das weniger lösliche, zuzusetzen und mit diesem unter Hinzufügen einer geringen gewogenen Wassermenge innig zu verreiben. Nimmt man zu viel Wasser, dann geht die Einstellung bei der betreffenden Temperatur nur äusserst langsam vor sich, da das Zustandekommen der gesättigten Lösung unter diesen Umständen längere Zeit in Anspruch nimmt. Eine Mischung von etwa 3 Gramm Salz mit 0,4 Gramm Wasser ist für den vorliegenden Zweck sehr geeignet. Nachdem die Kugeln d und e des vorher völlig getrockneten Tensimeters beschickt sind, wird bei a mittelst eines langen Trichterrohres Öl (z. B. Olivenöl) eingebracht, welches durch vorheriges Erhitzen von Luft und Wasser befreit wurde. Das Niveau des Öls soll in beiden Schenkeln der U-förmig gebogenen Röhre etwa in der Mitte einer Milchglasskala stehen, die abnehmbar an der Hinterseite dieser U-Röhre mit Draht befestigt ist und mit einem unten angebrachten Zapfen auf der Biegung des Rohres ruht. Hierauf werden die beiden Röhren oberhalb d und e zugeschmolzen, das Öl durch Neigen des Apparates auf die beiden Schenkel möglichst gleich verteilt, das Rohr oberhalb a mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden und gut evacuirt. Hierbei spielt der von d und e ausgehende Wasserdampfstrom eine wesentliche Rolle, und damit der Teil des Rohres von a bis b ordentlich durchgespült wird, bringt man in die Abteilung e denjenigen Körper, der die grössere Tension hat, in diesem Falle also das angefeuchtete Salzgemisch. Nachdem das Tensimeter genügend evacuirt ist, schmilzt man das Rohr über der Kugel a zu. Ehe man zur Druckmessung selbst übergeht, hat man noch einen Punkt zu berücksichtigen, der nicht unwesentlich ist: die Luftcorrectur.

Wenn das Auspumpen auch ziemlich lange fortgesetzt wird, so bleibt doch leicht ein kleiner Luftrest zurück, welcher nur dann auf das Endergebnis ohne Einfluss ist, wenn er gleichmässig auf die Abteilungen a und b verteilt ist. Im allgemeinen ist aber dieser Luftrest infolge der Strömungsrichtung beim Auspumpen ungleich verteilt, und kann man sich davon sehr leicht überzeugen, wenn man die beiden Abteilungen a und b in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther eintaucht und dadurch die Dampftension auf Null herabbringt. Erfahrungsgemäss lässt sich erst dann eine völlig gleiche Verteilung

herbeiführen, wenn man das Öl gleichmässig auf die Kugeln a und b verteilt und das Tensimeter eine Stunde lang in horizontaler Lage liegen lässt, so dass ein offener Verbindungskanal zwischen den beiden Abteilungen hergestellt ist.

Das Erwärmen des Tensimeters geschieht am bequemsten in einem Wasserbade nach Herwig, welches in Figur 36 abgebildet ist und das gleichzeitige Einstellen von zwei Tensimetern

(AA) gestattet. Dieser Apparat ist beiderseits von dem Erwärmungsmantel BB umgeben und vorn und hinten mit Glasscheiben abgeschlossen, deren vordere am besten aus Spiegelglas besteht. Eine Rabesche Turbine C treibt mittelst Schnurlauf einen unter Wasser befindlichen Rührer, wie die Figur zeigt. Man erwärmt nun bis nahe auf die Umwandlungstemperatur, ohne diese vorläufig zu überschreiten; denn ist einmal die Umwandlung in der trockenen Mischung eingetreten, so hält sich die dadurch hervorgebrachte Tensionsgleichheit oft tagelang. Bei ganz allmählichem Ansteigen der Temperatur wird die

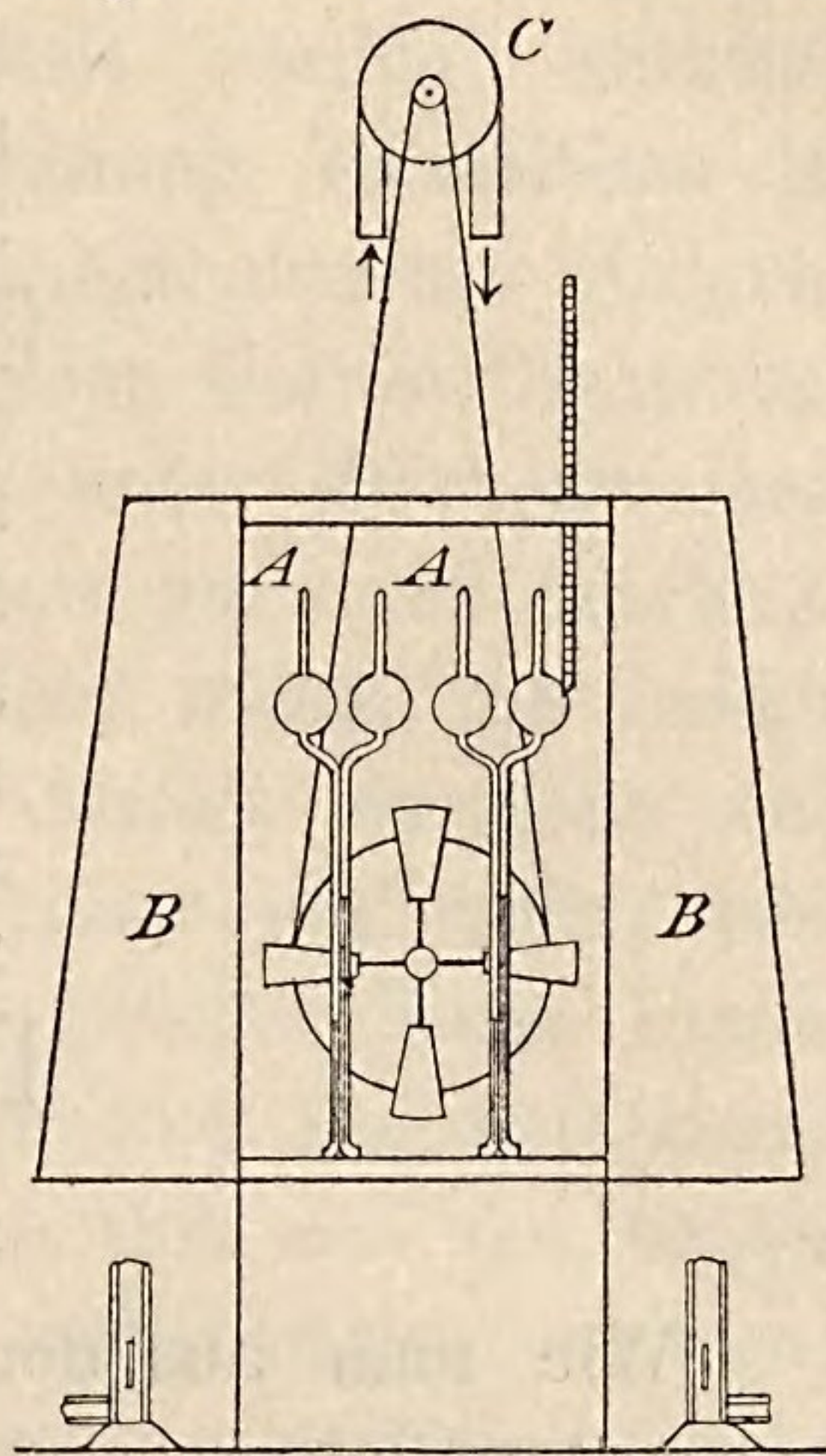


Fig. 36.

Tensionsdifferenz in der Nähe des Umwandlungspunktes immer kleiner, vergrößert sich aber anfangs wieder, wenn man etwas abkühlt. Bei der Umwandlungstemperatur wird schliesslich die Tensionsdifferenz gleich Null, um darnach, und darauf gründet sich gerade die Schärfe der Methode, mit umgekehrtem Vorzeichen wieder anzusteigen, da oberhalb der Umwandlungstemperatur, falls es sich nur um geringe Temperaturdifferenzen handelt, die Umwandlung oft ausbleibt und so die Kurven D und $D + ZM_1$ (Figur 34, Seite 44) auch rechts vom Punkte P verfolgt werden können.

Diese Angaben sollen durch zwei Beispiele erläutert werden und zwar findet in dem einen Falle die Umwandlung statt, während sie im andern nicht eintritt. Ersteres zeigt sich bei der Umwandlung von Natriumammoniumracemat in die Mischung der beiden Einzelracemate:

Temperatur	Tensionsdifferenz
19.6°	27 mm Öl
29.6°	14.5 „ „
33.65°	5.5 „ „
34.45°	0 „ „
35.05°	0 „ „
35.9°	0 „ „

Die Tensiongleichheit stellt sich also zwischen 33.65° und 34.45° ein, während ein Zeichenwechsel nicht auftritt. Dieser Zeichenwechsel konnte aber bei einem anderen Salze derselben Säure, dem Natriumkaliumracemat, beobachtet werden.

Temperatur	Tensionsdifferenz
35.2	+ 3.3 mm Öl
34.7	+ 2 „ „
34.5	+ 0.5 „ „
34.35	+ 0.1 „ „
<u>34.25</u>	0 „ „
34.05	— 0.6 „ „
33.8	— 0.6 „ „
33.65	— 1.3 „ „
33.35	— 2.7 „ „
32.9	— 3.7 „ „
33.15	— 4.5 „ „
33.55	— 3.4 „ „
<u>34.25</u>	0 „ „
34.65	+ 1 „ „
34.85	+ 2.7 „ „

Wie man aus der Tabelle ersieht, kann man durch wiederholtes langsames Sinken- und Steigenlassen der Temperatur in unmittelbarer Nähe des Umwandlungspunktes dessen Lage mehrmals hintereinander und mit zunehmender Sicherheit feststellen.

Zum Schluss wollen wir noch kurz untersuchen, ob und bis zu welcher Genauigkeit diese Resultate mit den auf dilatometrisch gefundenem Wege übereinstimmen werden. Die Umwandlungerscheinung ist wie der Schmelzprozess nach denselben Gesetzen vom Druck abhängig, und deshalb muss streng genommen der mit dem Dilatometer bei Atmosphärendruck bestimmte Umwandlungspunkt von dem nur unter Maximaltensionsdruck gemessenen etwas abweichen. Da jedoch diese Druckdifferenz nur einen Unterschied von kaum einigen hundertel Graden in der Umwandlungstemperatur veranlasst und sich eine solche Grösse vollkommen in den Grenzen der Versuchsfehler bewegt, kann diese Abweichung unberücksichtigt bleiben.

C. Die elektrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Wie schon im theoretischen Teile (S. 29) auseinandergesetzt wurde, lässt sich die Konzentrationsdifferenz der in Frage kommenden gesättigten Lösungen, welche nur bei der Umwandlungstemperatur

verschwindet, zur Herstellung einer Konzentrationskette verwenden, deren Strom durch den Ausgleich dieser Differenz veranlasst wird. Die Einrichtung eines derartigen sogenannten Umwandlungselementes kann verschieden sein, je nachdem eine direkte Verbindung der beiden Lösungen einen Konzentrationsausgleich durch Überführung bewirkt oder nicht. Theoretisch ist letzterer Fall der einfachere und deshalb auch oben (S. 29) eingehender abgehandelt worden, während für die praktische Ausführung die andere Anordnung vorzuziehen ist und hier näher besprochen werden soll. Beide Formen stimmen übrigens darin überein, dass der Konzentrationsstrom bei der Umwandlungstemperatur gleich Null wird und darüber hinaus unter Zeichenwechsel wieder auftritt. In der in Fig. 25 abgebildeten und auf S. 29 beschriebenen Vorrichtung ändert sich die Konzentration, indem die beiden Ionen geeigneten Elektroden, dem betreffenden Metall einerseits und der Verbindung des negativen Ions mit Quecksilber andererseits, entnommen werden, während im anderen Gefäß in gleicher Weise Ionenabgabe an dieselben Elektroden stattfindet. Derselbe Konzentrationsausgleich kann auch zu Stande kommen, indem sich eins der beiden Ionen in der angegebenen Weise ausscheidet oder aufgenommen wird und das andere durch einen mit der betreffenden Lösung angefüllten Heber, der beide Abteilungen verbindet, wandert. Man hat dann die Wahl, ob das Metall- oder Säureion zur direkten Abscheidung kommen soll, und es ist bisher immer die letztere Form bei Doppelsalzuntersuchungen zur Anwendung gekommen. Eine solche Kette besteht dann aus zwei Gefäßen von der in Fig. 37 abgebildeten Form, deren jedes ausser der zu untersuchenden Lösung am Boden etwas Quecksilber mit dem darüber geschichteten Quecksilbersalz des betreffenden negativen Ions enthält (z. B. Hg_2SO_4 , wenn es sich um die Untersuchung eines Doppelsulfats wie Astrakanit handelt). Ein gemeinschaftlicher U-förmig gebogenen Heber, welcher die mit der betreffenden Lösung getränkte Baumwolle aufnimmt, vermittelt die Ionenwanderung.

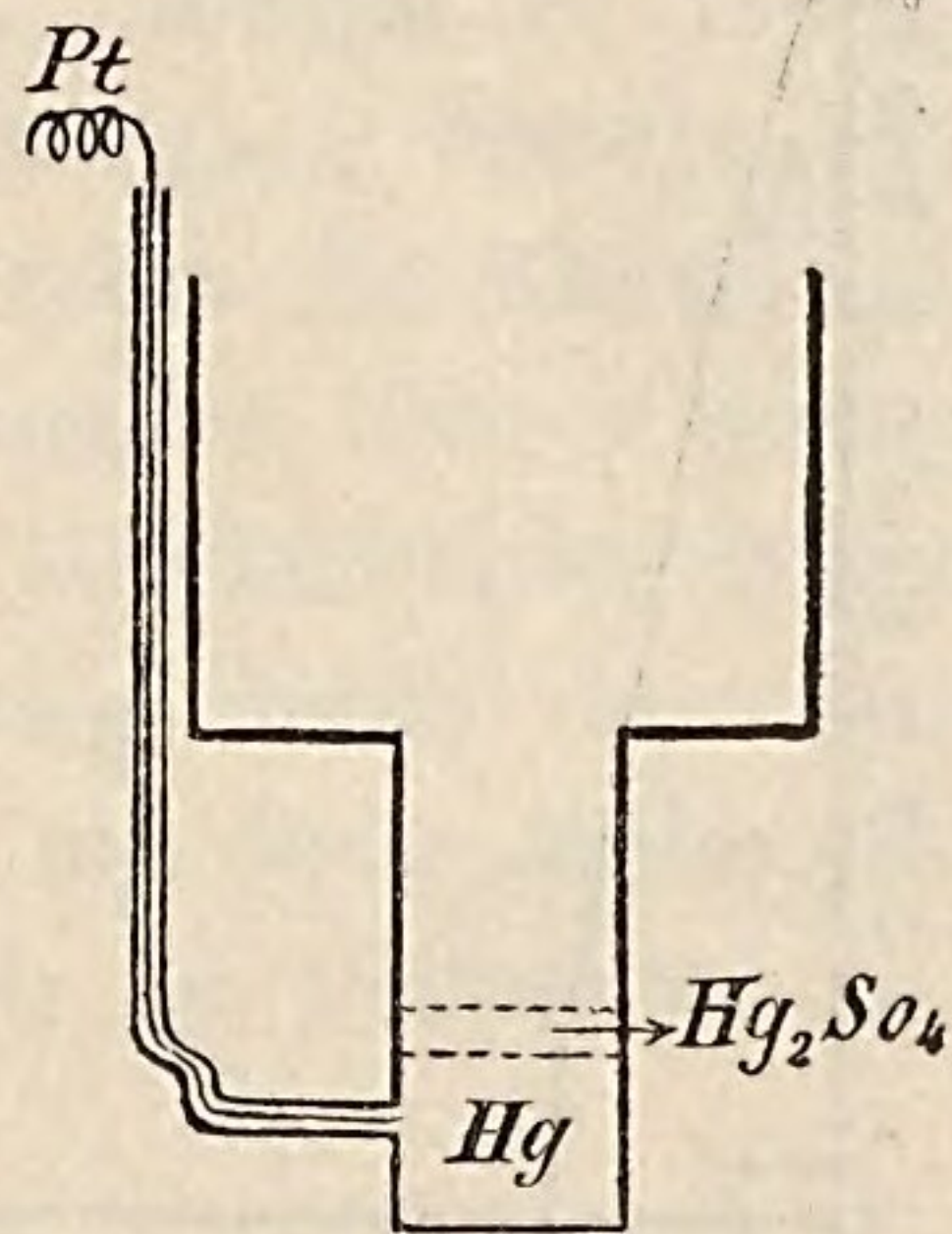


Fig. 37.

Die ganze Versuchsanordnung, bei der es sich nicht um die Messung der elektromotorischen Kräfte, sondern nur um den Nachweis eines Stromes und seiner Richtung und die Bestimmung der zugehörigen Temperatur handelt, ist in Fig. 38 abgebildet. Von der in dem Ostwaldschen Thermostaten T aufgestellten Konzentrationskette O führt eine Leitung nach dem Spiegelgalvanometer G, welches Richtung und Intensität des

Stromes zu messen gestattet. Ausserdem sind in die Leitung noch der Schlüssel S, mit dem man nur während einer Ablesung den Stromkreis

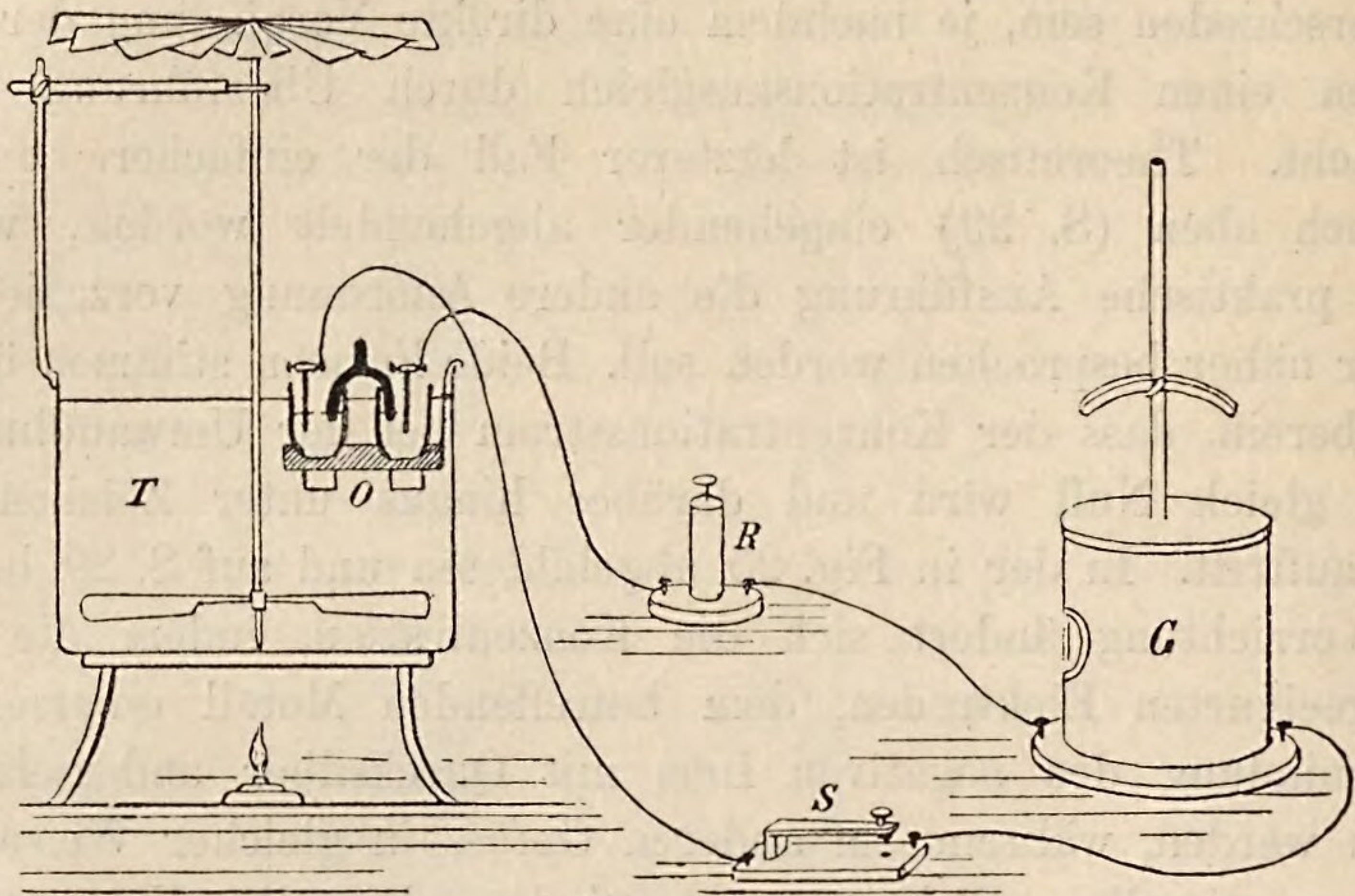


Fig. 38.

schliesst, und ein Kohlenrheostat R nach Engelmann eingeschaltet, um die Ablenkung des Spiegelbildes auf die Skala beschränken zu können.

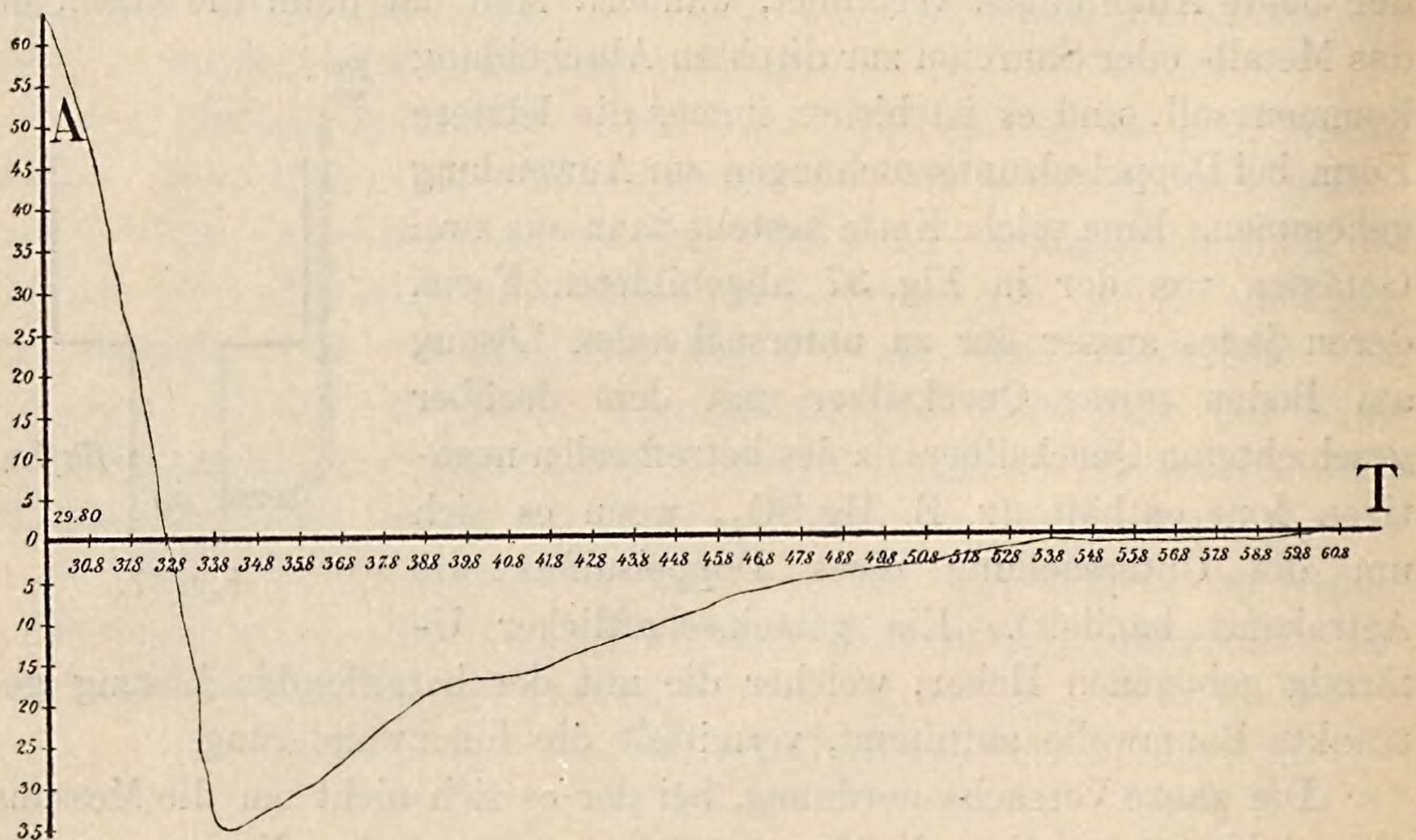


Fig. 39.

Um einen Überblick über die Leistungsfähigkeit dieser Methode zu geben, ist in Fig. 39 der Ausschlag der Nadel graphisch als Funktion der zugehörigen Temperatur dargestellt. Bei dem betreffenden Versuch

trat der Zeichenwechsel bei $32,8^{\circ}$ ein. Dass oberhalb 34° die Intensität des Stromes allmählich wieder abnimmt, ist die Folge einer in der einen Zelle eingetretenen Verwandlung, welche die Konzentrationsdifferenz beider Zellen ausgleicht. Wie aus folgenden Erörterungen hervorgeht, ist es für das Arbeiten mit dem Umwandlungselement wesentlich, dass sich der Inhalt der einen Zelle immer in einem instabilen resp. übersättigten Zustande befindet.

Die Handhabung des ganzen Apparates ist kurz folgende. Soll z. B. die Temperatur bestimmt werden, bei der sich der Astrakanit aus der Mischung von Natrium- und Magnesiumsulfat bildet, so bringt man in jedes Element eine äquimolekulare Menge der genannten Salze mit etwas Doppelsalz, feuchtet schwach an und tränkt die Baumwolle des die Zellen verbindenden Hebers mit einer gesättigten Lösung von Magnesium- und Natriumsulfat. Dann stellt man die Kette in den Thermostaten, dessen Temperatur etwas unter dem Umwandlungspunkte liegt, vollzieht in einer der Zellen die Umwandlung durch Erwärmen mit einer darum gelegten und von Dampf durchströmten Metallspirale und hält das Wasser des Thermostaten auf einer der Umwandlung naheliegenden Temperatur. In der einen Zelle befindet sich jetzt die gesättigte Lösung der beiden Sulfate und in der anderen die des Doppelsalzes mit Natriumsulfat. Beim Steigen und Fallen der Temperatur bleibt, falls man nicht zu weit geht, der betreffende Zustand beiderseits bestehen, obwohl er infolge der Übersättigung nicht stabil ist, und die Konzentration bewegt sich dem Liniensystem in Fig. 19 (S. 23) entsprechend, wobei die Kurven für $ZM_1 + ZM_2$ und $D + ZM_2$ für den Übersättigungszustand über P hinaus zu verlängern sind. Lässt man jetzt die Temperatur langsam abwechselnd steigen und sinken, so nimmt bei jedem Durchgang durch den Umwandlungspunkt die Stromstärke den Wert Null an, um dann analog der Dampfspannungsdifferenz im Tensimeter das Zeichen zu wechseln.

So wurden z. B. folgende Werte erhalten:

1. Bestimmung	20.3
2. „	20.7—20.9
3. „	20.8
4. „	20.9

D. Löslichkeitsbestimmung.

Aus den theoretischen Betrachtungen über die Umwandlungstemperatur der Doppelsalze und sämtliche andere in dieses Gebiet fallende Erscheinungen geht hervor, dass sich alle diesbezüglichen Fragen auch

auf dem Wege der Löslichkeitsbestimmung beantworten lassen. Wie schon oben mehrfach auseinandergesetzt wurde, stossen ja bei dieser Temperatur folgende drei Löslichkeitskurven in einem Punkte zusammen: diejenigen des Doppelsalzes mit je einem Einzelsalze und die der beiden Einzelsalze.

Um diese Verhältnisse auch experimentell sicher zu stellen, sind besonders am Astrakanit eingehende Messungen ausgeführt worden und haben nach den Arbeiten der Herren van Deventer¹⁾ und Roozeboom²⁾ folgendes Resultat ergeben:

Molekel der Salze auf 100 Molekel Wasser in der Lösung:

Temperatur	Natriumsulfat			Magnesiumsulfat		
	Na, Mg	Astr., Na	Astr., Mg	Na, Mg	Astr., Na	Astr., Mg
18.5°	2.16	(2.25)*	3.41*	4.57	(6.21)*	4.27*
<u>22°</u>	(2.89)	= 2.95	= 2.85	(4.63)	= 4.7	= 4.63
24.5°	3.43*	3.45	2.68	4.68*	3.62	4.76

Bei 22°, der Umwandlungstemperatur, haben also die drei Lösungen: Natrium- mit Magnesiumsulfat (Na, Mg), Astrakanit mit Natriumsulfat (Astr., Na) und Astrakanit mit Magnesiumsulfat (Astr., Mg) thatsächlich die gleiche Konzentration.

Wir wollen nun diese Löslichkeitsverhältnisse noch etwas eingehender betrachten, um einen Weg zu finden, wie obige Bestimmungen zur Feststellung der Umwandlungstemperatur am vorteilhaftesten zu benutzen sind. Nach den theoretischen Erörterungen auf S. 22 stossen die Löslichkeitskurven (vergl. Fig. 19) nicht mit gleichem Knick zusammen, schneiden sich also auch nicht unter gleich grossem Winkel, wenn sie den übersättigten Zuständen entsprechend über P hinaus verlängert werden. Für den vorliegenden Zweck, wo es sich um die Bestimmung dieses Schnittpunktes P handelt, werden daher diejenigen Kurven speziell heranzuziehen sein, welche sich unter dem grössten Winkel schneiden. Der Grösse nach ordnen sich die betreffenden Winkel in nachstehender Reihenfolge an:

1) Zwischen den beiden Lösungen vom Doppelsalz mit je einem der Einzelsalze.

2a) Zwischen den Lösungen, die ZM_2 gemeinsam haben, in Bezug auf den Gehalt an ZM_1 .

2b) Zwischen den Lösungen, die ZM_1 gemeinsam haben, in Bezug auf den Gehalt an ZM_2 .

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chemie 1, 165.

²⁾ Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas 1887, 342 (Zeitschr. f. physikal. Chemie 2, 513).

* Die mit Sternchen bezeichneten Lösungen sind übersättigt; die zwischen Klammern befindlichen Angaben sind aus Versuchen interpoliert, die bei anderen Temperaturen angestellt wurden und hier nicht erwähnt sind.

3a) Zwischen den Lösungen, die ZM_2 gemeinsam haben, in Bezug auf den Gehalt an ZM_2 .

3b) Zwischen den Lösungen, die ZM_1 gemeinsam haben, in Bezug auf ZM_1 .

Diese Beziehungen treten auch sehr klar bei den obigen Bestimmungen hervor. Wenig, fast unbrauchbar, sind die unter 3 aufgeführten Daten, welche sich auf den Gehalt der Lösungen Na, Mg und Astr., Na an Natriumsulfat beziehen, und dasselbe gilt für die Lösungen Na, Mg und Astr., Mg mit Rücksicht auf den Gehalt an Magnesiumsulfat. So würde z. B. der Schnittpunkt unter Benutzung der direkt gewonnenen, nicht in Klammern stehenden Daten:

a) Natriumsulfat			b) Magnesiumsulfat	
18.5°	2.16	(2.25)*	4.57	4.27
22°	(2.89)	2.95	(4.63)	4.63
24.5°	3.43*	3.45	4.68	4.76

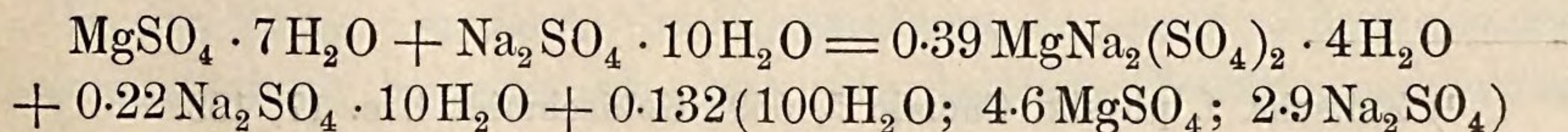
im ersten Falle bei 27.5° und im zweiten bei 23.3° liegen. Ganz anders verhalten sich in dieser Beziehung die beiden Lösungen, welche an Astrakanit mit je einem Einzelsalze gesättigt sind:

Temperatur	Natriumsulfatgehalt		Magnesiumsulfatgehalt	
22°	2.95	2.85	4.7	4.63
24.5°	3.45	2.68	3.62	4.76

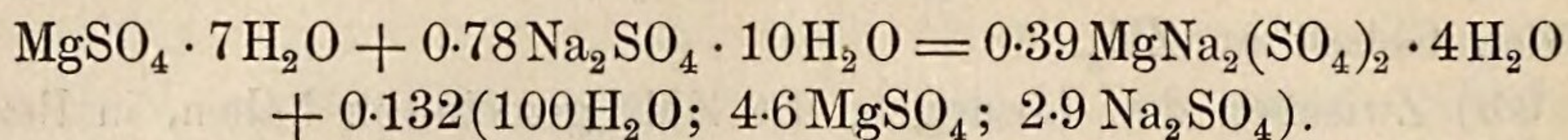
Der Schnittpunkt liegt in ersterem Fall bei 21.3°, in letzterem bei 22.2°. Die Übereinstimmung und demnach auch die Zuverlässigkeit des Resultates ist hier eine sehr gute, und schliesslich haben diese Messungen noch den Vorteil, dass keine übersättigten Lösungen untersucht werden müssen. Die Bestimmung der Umwandlungstemperatur lässt sich also am besten an den Lösungen des Doppelsalzes mit je einem der Einzelsalze ausführen.

Da jedoch die andern oben beschriebenen Methoden wie z. B. die dilatometrische zur Ermittlung der Umwandlungstemperatur viel schärfer und zum Teil auch einfacher sind, so ist es praktischer zunächst auf diese Weise die fragliche Temperatur festzustellen und dann bei dieser eine Löslichkeitsbestimmung auszuführen. Man gewinnt auf diese Weise einmal eine Angabe zur Festlegung der drei Löslichkeitskurven, und andererseits lässt sich eine Gleichung wie z. B.:

$MgSO_4 \cdot 7H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = MgNa_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O + 13H_2O$,
welche bisher die Umwandlung zum Ausdruck brachte, auf Grund der angegebenen Löslichkeiten in folgender Weise erweitern:



oder



Was die Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen anbelangt, so sei hier die letzte Form beschrieben, die in meinem Laboratorium zur Anwendung kam und auf einer Kombination der Versuchsanordnung von Reicher und van Deventer¹⁾ mit dem Wittschen Rührer beruht. Der in Fig. 40 abgebildete Apparat besteht aus einem unten verjüngten Glasmantel *a*, dessen oberer cylindrischer Teil 16 cm lang ist und einen Durchmesser von 3 cm hat.

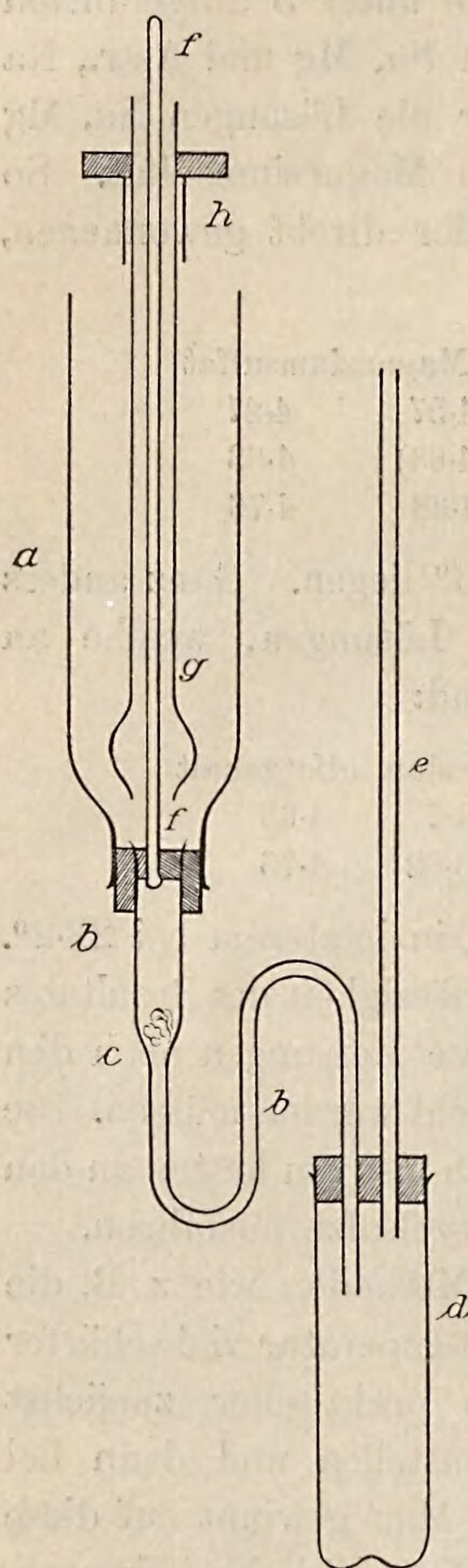


Fig. 40.

In das untere Ende dieses Mantels ist mit einem Kautschukstopfen der von *c* an erweiterte Schenkel des mehrfach gebogenen Rohres *b* eingefügt, welches anderseits mit dem Wägegläschen *d* in Verbindung steht. Durch ein zweites Rohr *e* kommuniziert dieses Gefäß mit der äusseren Atmosphäre. Ferner befindet sich oberhalb *c* im Rohr *b* beim Übergang in den erweiterten Schenkel ein Baumwollpfropfen, und ausserdem kann die Verbindung des Mantels *a* mit dem Rohr *b* durch den verschiebbaren und mit einem kleinen Kautschukschlauch versehenen Glasstab *f* verschlossen werden. Ist der Apparat in dieser Weise zusammengestellt, so beschickt man den Mantel *a* mit Wasser und dem zu untersuchenden Salz und hängt die ganze Vorrichtung in einen Thermostaten, dessen Temperatur an einem in $\frac{1}{10}$ Grade geteilten Thermometer abgelesen wird. Nun schiebt man einen oben offenen und mit einer Holzscheibe zur Aufnahme der Transmissionsschnur versehenen Wittschen Rührer *g* über den Glasstab *f*, sodass letzterer noch ein Stück hervorragt, und befestigt das den Rührer tragende Glassrohr *h* in dieser Stellung. Ein kleiner Motor, welcher das Rührwerk des Thermostaten treibt, versetzt gleichzeitig den Rührer *g* mittelst Umsetzung in rasche Bewegung. Nachdem der Apparat drei Stunden im Gange ge-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 559; Goldschmidt l. c. 17, 153.

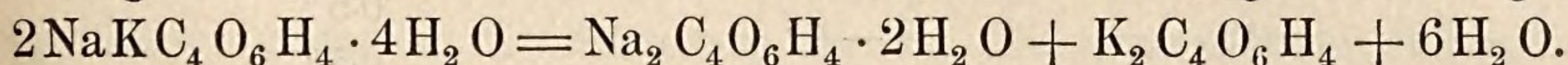
wesen ist, zieht man den Glasstab f heraus, und saugt mit der Luftpumpe schwach am Glasrohr e, sodass die Lösung durch den Baumwollenpfropf völlig klar in das Gefäss d filtriert. Nun hebt man die ganze Vorrichtung aus dem Thermostaten heraus, worauf der Behälter d abgenommen, mit einem aufgeschliffenen Stopfen bedeckt, sauber abgetrocknet und gewogen wird.

E. Bestätigungen und Schlussfolgerungen.

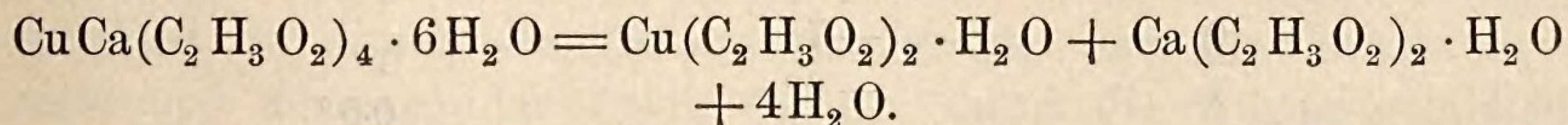
Thermometrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Nachdem wir einmal einen Einblick in die Verhältnisse bei der Umwandlung der Doppelsalze gewonnen haben, lässt sich eine ganze Gruppe von auffallenden Erscheinungen erklären, deren jede eine neue Bestätigung der Grundanschauungen abgibt.

So stellt z. B. die Umwandlung, falls sie von einer Farbenänderung ohne Schmelzen begleitet ist, eine sehr merkwürdige Pseudomorphosebildung dar. Verliert nämlich das Doppelsalz bei der Umwandlung so viel Wasser, dass dadurch der grössere Teil des Salzes gelöst wird, dann beobachtet man eine Art Schmelzerscheinung, von welcher weiter unten noch die Rede sein wird. In dieser Weise verläuft unter anderem die Umwandlung des Seignettesalzes, welche bei 40° nach der Gleichung vor sich geht:



Ist dagegen der Wasserverlust und die Löslichkeit der Salze nur gering, so bleibt bei schön ausgebildeten Krystallen die Form nach dem Zerfall noch bestehen. Es treten Pseudomorphosen auf, die eventuell anders gefärbt sein können, wie dies beim Calciumkupferacetat der Fall ist, das bei 80° zerfällt:



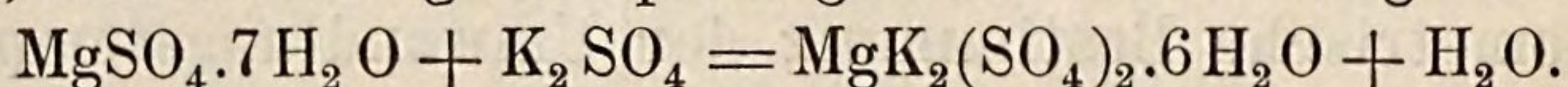
Die ursprünglich blaue Farbe der Krystalle verwandelt sich hier in das Grün der Mischung aus weissem Calcium- und grünem Kupfersalz. Nach der Abkühlung tritt die blaue Farbe wieder auf, doch ohne den Glanz und die Durchsichtigkeit, die den Krystallen vorher eigen war.

Eine weitere ebenfalls auffallende Erscheinung tritt bei der Bildung oder dem Zerfall eines Doppelsalzes dann auf, wenn mit diesem Vorgange eine bedeutende Wasseraufnahme verbunden ist. Verreibt man z. B. Astrakanit mit Wasser in dem der Formel $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 13\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Verhältnis, so entsteht ein dünnflüssiger Brei, der nach kurzer Zeit zu einer festen Masse, einer Mischung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, erstarrt.

In den Fällen, in denen die Umwandlung von einer so bedeutenden Wasserabspaltung begleitet ist, dass eine deutliche Schmelzerscheinung

auftritt, lässt sich die Umwandlungstemperatur auch ganz wie ein Schmelzpunkt bestimmen, vorausgesetzt, dass die Umwandlung schnell genug vor sich geht. Schon mit der einfachsten Vorrichtung, aus Thermometer und Probierröhrchen bestehend, kommt man dann ziemlich weit, indem man das Glas nach dem Schmelzen des Inhalts gleichmässig abkühlt oder nach dem Erstarren in derselben Weise erwärmt.

Dieses Verfahren liess sich z. B. beim Schönit $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anwenden, dessen Bildung und Spaltung nach der Gleichung vor sich gehen:



Die Umwandlung findet unterhalb 0° , aber noch oberhalb der -4.5° betragenden kryohydratischen Temperatur statt.

Zum Versuch wurden 80 g Doppelsalz mit 4 g Wasser gemischt und unter Umrühren mit einem Thermometer in einem Gemenge von Schnee und Salz abgekühlt. Die Temperaturabnahme wurde pro Minute bestimmt.

Zeit in Minuten:	Temperatur:	Abnahme pro Minute:
0	$+6^\circ$	
3	$+1^\circ$	1.7°
7	-2°	0.7°
11	-2.5°	0.13°
17	-3°	0.08°
19	-4°	0.5°
24	-6.5°	0.5°

Die Masse war jetzt vollkommen fest geworden. Das Gefäss wurde nun mit Baumwolle umwickelt und sich selbst überlassen. Die Temperatursteigerung betrug:

Zeit in Minuten:	Temperatur:	Zunahme pro Minute:
0	-7°	
1	-6°	1°
5	-4°	0.5°
8	-3°	0.33°
12	-3°	0°
21	-2.5°	0.05°
28	-1.5°	0.14°

Die Masse war jetzt wiederum breiig wie am Anfang und offenbar hat sowohl bei der Abkühlung wie beim Erwärmen die Umwandlung bei -3° stattgefunden, wo das Thermometer stehen blieb. Bei anderen Beobachtungen zeigte es dort sogar eine Temperaturänderung im entgegengesetzten Sinne an. Dass hier keine Verwechslung mit dem kryohydratischen Punkt vorlag, wurde u. a. dadurch bewiesen, dass dieselbe Methode für ein Gemisch der beiden Sulfate nach Zusatz von Wasser den kryohydratischen Punkt -4.5° ergab.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass jeder zur Schmelzpunktsbestimmung dienende Apparat für den vorliegenden Zweck geeignet ist, wenn nur genügend gerührt wird, denn sonst geht die Umwandlung im allgemeinen zu langsam vor sich. Deshalb giebt die Beckmann'sche Vorrichtung noch bessere Resultate, als obiges primitive Verfahren, und ist auch schon mehrfach zu ähnlichen Zwecken benutzt worden.

Verschiebung der Umwandlungstemperatur durch Druck. Der oft betonte Vergleich von Umwandlungs- und Schmelzerscheinung führt ohne weiteres zu der Vermutung, dass der Druck die Spaltung der Doppelsalze in ähnlicher Weise beeinflussen werde, wie die Schmelzung. Auch thermodynamisch lässt sich eine solche Beziehung ableiten und eine Gleichung aufstellen, welche die Änderung der Umwandlungstemperatur durch Druck mit der damit verbundenen Änderung des Volums und der Wärmetönung verknüpft. Es ist die bekannte Beziehung:

$$\frac{dT}{dp} = 10333 \frac{T(\sigma - \tau)}{424r},$$

worin $\frac{dT}{dp}$ die Steigerung der Umwandlungstemperatur durch Atmosphärendruck, T die absolute Schmelz-(Umwandlungs-)Temperatur, $\sigma - \tau$ die Volumzunahme in Kubikmetern für ein Kilogramm beim Schmelzen resp. bei der mit steigender Temperatur vor sich gehenden Umwandlung, und r die latente Schmelz-(Umwandlungs-)Wärme pro Kilogramm bedeutet.

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass das Zeichen von $\frac{dT}{dp}$ mit demjenigen von $(\sigma - \tau)$ wechselt, oder dass mit andern Worten ganz wie beim Schmelzen die Umwandlungstemperatur steigt, wenn die Grösse $(\sigma - \tau)$ positiv und demnach das Volum (σ) des durch die Wärme gebildeten Umwandlungsproduktes grösser ist, als das des ursprünglichen Körpers. In den Fällen, in denen diese Gesetzmässigkeit qualitativ an Doppelsalzbildungen geprüft wurde, entsprach der Erfolg allen Erwartungen, und besonders wichtig musste in dieser Hinsicht die Untersuchung eines Doppelsalzes sein, dessen Umwandlung durch Wärme, ganz wie das Schmelzen des Eises, einen Ausnahmefall bildet, indem es sich bei der Umwandlung nicht ausdehnt, sondern zusammenzieht. Ein solches Salz ist das Kupfercalciumacetat, welches schon bei der Voruntersuchung eine an das Gefrieren des Wassers erinnernde Erscheinung zeigte. Es wurden nämlich jedesmal die Gefässe, in denen sich das Doppelsalz unter teilweiser Schmelzung oberhalb 77° umgewandelt hatte, bei der Rückverwandlung zertrümmert. Für meinen Kollegen Spring in Lüttich lag hier ein

hübscher Fall vor, an dem er den von ihm aufgestellten Satz prüfen konnte, dass die durch Druck veranlassten Umwandlungen diejenigen sind, welche von einer Volumverkleinerung begleitet werden. Das Kupfercalciumacetat musste sich demnach durch Druck unterhalb 77° in seine Einzelsalze zerlegen lassen, gerade so wie unter diesen Umständen das Eis unterhalb 0° schmilzt. Diese Schlussfolgerung ist eingehend geprüft worden¹⁾.

Als der Versuch mit Hülfe einer Schraubenpresse²⁾ ausgeführt wurde, war das Ergebnis schon bei 40° unzweifelhaft: das Salz war zu drei Vierteln verflüssigt und entwich durch die Spalten des Kompressionsgefäßes. Nach dem Öffnen des Apparates war die Masse zwar wieder fest geworden, besass aber ein besonders interessantes Aussehen. Zunächst hatte sich die ganze Oberfläche des Kompressionsgefäßes, welche mit dem Salze in Berührung gekommen war, mit einer Kupferschicht bekleidet, und damit war unzweideutig bewiesen, dass sich die Masse verflüssigt hatte. Ferner besass das wieder fest gewordene Salz nicht mehr die schöne blaue Farbe des Doppelsalzes, und der zum Teil grüne Farbton mit vereinzelt weissen Punkten liess auf die Bildung von freiem Kupfer- und Calciumacetat schliessen. Erinnerung man sich, dass selbst ein Druck von 6000 Atmosphären unter diesen Versuchsbedingungen höchstens eine Wärmeentwicklung bewirkt, die kaum ein Grad Temperatursteigung veranlasst, so muss man sich überzeugen, dass die beobachtete Zersetzung nur der erzwungenen Volumverminderung des Salzes zuzuschreiben ist. Eine andere Versuchsreihe mit Benutzung einer Hebelpresse ergab die überraschende Thatsache, dass sogar bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Druck von 6000 Atmosphären ein langsamer Zerfall des Doppelsalzes eintritt, der sich auf etwa 1% pro Stunde veranschlagen lässt.

Vergleich der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate. Zur Beurteilung der Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate sind die am Astrakanit gemachten Beobachtungen in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Methode:	Gefundene Umwandlungstemperatur:	Beobachter:
Dilatometrisch	20.6° bis 21.6°	van't Hoff und van Deventer.
Tensimetrisch	20.4°	„ „ „
Löslichkeit	22°	Bakhuis Roozeboom.
Elektrisch	20.7° bis 20.9°	Cohen.
Thermometrisch	22.5° bis 22.6°	„

¹⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie 1, 227. ²⁾ Bull. de l'Acad. de Belgique 49, 344.

Dritte Abteilung.

III. Spezielles und Angewandtes.

Während in den beiden vorhergehenden Abteilungen die theoretischen Anschauungen und die Untersuchungsmethoden abgehandelt wurden, sollen in diesem Abschnitte die Resultate ausführlicher zusammengestellt werden, welche sich bei der Untersuchung einiger wegen ihrer Spaltungserscheinungen besonders wichtiger Doppelsalze ergaben. Um eine klare Übersicht zu gewinnen, ist es zweckmässig, das Beobachtungsmaterial in zwei Abschnitten zu betrachten, je nachdem die betreffenden Körper dem Gebiete der anorganischen oder organischen Chemie angehören. Einerseits entspricht diese Anordnung der grösseren Trägheit, mit der sich die Umwandlung an den organischen Verbindungen vollzieht, und anderseits der meistens grösseren Verschiedenartigkeit der Richtungen, nach welchen die Reaktion in diesem Falle verlaufen kann. Soweit die bisher untersuchten Fälle ein Urteil erlauben, scheinen im Bereich der anorganischen Chemie die Umwandlungen bedeutend schneller vor sich zu gehen, während das Studium der organischen Körper durch eine eigentümliche Trägheit oft ausserordentlich erschwert wurde. Ferner giebt es gewisse Umwandlungsercheinungen, die eben nur an den Kohlenstoffverbindungen beobachtet werden können, wie z. B. die Spaltung inaktiver racemischer Komplexe. Schliesslich passt sich diese Behandlungsweise auch ganz gut dem Entwicklungsgange an, den die auf physikalisch-chemischem Gebiete gewonnenen Anschauungen und Methoden durchlaufen. Während sich diese in der anorganischen Chemie bereits geltend gemacht haben und immer mehr an Bedeutung gewinnen, wird vielleicht auch die Zeit nicht mehr fern sein, in der das Studium der Umwandlungsercheinungen zur Erforschung der Kohlenstoffverbindungen etwas beitragen kann.

A. Umwandlungsercheinungen auf anorganischem Gebiet.

Es sollen hier diejenigen Untersuchungen ausführlicher besprochen werden, welche sich nach Feststellung der Umwandlungsercheinung auch noch auf das ganze Verhalten und die Existenzbedingungen des Doppel-

salzes und seiner Spaltungsprodukte erstreckten und so unsere Kenntnisse von diesen Vorgängen wesentlich erweiterten. Eine Hauptrolle muss hierbei selbstverständlich die Bestimmung der Löslichkeit und der Maximaltension spielen, da mit Hilfe dieser Daten die umfassende Frage in weitgehender Weise beantwortet werden kann: Was entsteht, falls bei gegebener Temperatur die Bestandteile eines innerhalb des Untersuchungsgebietes sich umwandelnden Doppelsalzes, in willkürlich gewählten Verhältnissen, mit einer bekannten Wassermenge zusammengebracht werden? Bildet sich unter diesen Umständen eine Lösung, so lässt sich deren Konzentration und Dampfdruck ermitteln, und das Untersuchungsgebiet schliesst dann einerseits mit der Eisbildung im kryohydratischen Felde und andererseits mit der Siedegrenze ab. Man kann natürlich diese Grenze auch überschreiten, doch haben diese etwas abseits liegenden Zustände für die untersuchten Doppelsalze kaum ein neues fundamentales Interesse. An zwei speziell zu behandelnden Salzen, dem Kupferkaliumchlorid und dem Schönit, sollen diese Verhältnisse näher erläutert werden.

Da die Löslichkeitsbestimmungen im allgemeinen ziemlich zeitraubend sind, ist es angemessen, deren Zahl unter Berücksichtigung der betonten Gesetzmässigkeiten möglichst einzuschränken. In erster Linie wird man von dem Satz Gebrauch machen, dass sich bei der Umwandlungstemperatur die Kurven der bereits mehrfach erwähnten drei gesättigten Lösungen, des Doppelsalzes mit je einem der Einzelsalze einerseits und der beiden Einzelsalze andererseits, in einem Punkte schneiden, und dass daher eine bei dieser Temperatur ausgeführte Bestimmung einen dreifachen Wert hat (vergl. S. 52). Ferner liegt in Bezug auf den Kurvenverlauf bei der Umwandlungstemperatur ein nicht unwesentlicher Satz vor, der zum ersten Male in Meyerhoffers Abhandlung¹⁾ ausgesprochen wurde:

„Der Knick, d. h. die plötzliche Änderung in der Löslichkeitszunahme bei der Umwandlungstemperatur, zeigt sich nur an demjenigen Körper, der unter diesen Umständen zum Verschwinden kommt.“

Auf den bereits mehrfach zum Beispiel gewählten Zerfall des Doppelsalzes $(Z)_2M_1M_2$ angewendet, besagt dieser Satz, dass sich beim Übergang der Kurve für Doppelsalz und das Einzelsalz ZM_1 zu derjenigen der beiden Einzelsalze ZM_1 und ZM_2 der scharfe Knick im Gehalt an ZM_2 und nicht an ZM_1 zeigt, weil letzteres Salz auf dem Boden des Gefässes verbleibt. Dieses Verhalten ist insoweit selbstverständlich, als für ein

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 118.

Salz, welches keine sonstige Veränderung erfährt, ebensowenig ein direkter Grund vorliegt, bei einer Umwandlungstemperatur eine Abänderung in der Löslichkeitszunahme zu erleiden, wie für einen am Boden liegenden Fremdkörper. Experimentell hatte dieser Satz schon in den bereits vorliegenden Untersuchungen von van Deventer und Roozeboom (S. 52) über die Löslichkeit des Astrakanits seine Bestätigung erhalten. Geht man von der Kurve der an Magnesium- und Natriumsulfat gesättigten Lösung zu derjenigen des Astrakanits mit Natriumsulfat über, so steigt der Gehalt an Natriumsulfat mit der Temperatur ganz stetig an, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

Auf 100 Mol Wasser kommen:

Temp.	Mol. Na_2SO_4	Löslichkeitszunahme für 1°
18.5°	2.16	0.21
22°	(2.89)	
22°	2.95	0.2
24.5°	3.45	

während der Gehalt an Magnesiumsulfat einen schroffen Knick zeigt:

Temp.	Mol. MgSO_4	Löslichkeitszunahme für 1°
18.5°	4.57	+ 0.02
22°	(4.63)	
22°	4.7	— 0.43
25.5°	3.62	

Geht man hingegen von der Einzelsalzkurve zu derjenigen für Astrakanit mit Magnesiumsulfat über, dann steigt die Löslichkeit des Magnesiumsulfats gleichmässig an:

Temp.	Mol. MgSO_4	Löslichkeitszunahme für 1°
18.5°	4.57	0.02
22°	(4.63)	
22°	4.63	0.05
24.5°	4.76	

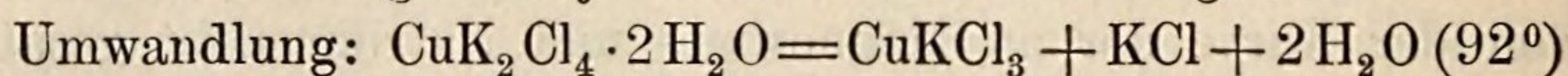
während sich jetzt beim Natriumsulfat der Knick zeigt:

Temp.	Mol. Na_2SO_4	Löslichkeitszunahme für 1°
18.5°	2.16	+ 0.21
22°	(2.89)	
22°	2.85	— 0.07
24.5°	2.68	

Dieser Satz, der aus Meyerhoffers Arbeit wieder hervorging, findet auch in den theoretischen Erörterungen (S. 23) seine Bestätigung, doch mit dem Unterschied, dass die Löslichkeit eines Salzes, wenn es auf dem Boden des Gefässes verbleibt, bei der Umwandlungstemperatur eine kleine Richtungsänderung erleiden kann, die jedoch in einem der Hauptänderung

entgegengesetzten Sinne verläuft, welche ihrerseits immer in einer Abnahme des Löslichkeitszuwachses besteht. Diese feine Differenz drückt sich in obigen Daten nicht aus, ist aber in den Angaben Meyerhoffers¹⁾ enthalten. In der späteren Arbeit von van der Heide²⁾ fällt sie wieder weg, sodass sie praktisch vorläufig kaum in Betracht kommt.

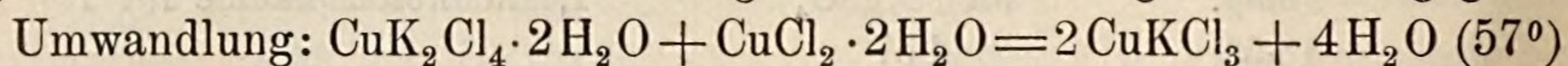
Die Beobachtungen Meyerhoffers seien hier angeführt:



Richtungsänderung der Kurven für die gesättigten Lösungen von $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit KCl (System I) und CuKCl_3 mit KCl (System II).

	Temp.	KCl	Zunahme pro 1°	CuCl_2	Zunahme pro 1°
System I	79.1°	14.2	0.11	16.8	0.18
	90.5°	15.4		18.8	
System II	93.7°	15.6	0.12	19.4	0.06
	98.8°	16.2		19.7	

Da KCl am Boden verbleibt, findet sich der Hauptknick im Kupferchloridgehalt, während der Chlorkaliumzuwachs eine kleine Zunahme zeigt. Die Mengen der betreffenden Salze sind in Prozenten des an Metall gebundenen Chlors auf das Gesamtgewicht der Lösung berechnet gegeben.



Richtungsänderung der Kurven für die gesättigten Lösungen von $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (System III) und CuCl_3K mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (System IV).

	Temp.	KCl	Zunahme pro 1°	CuCl_2	Zunahme pro 1°
System III	39.6°	4.9	+ 0.1	23.2	0.068
	52.9°	6.2		24.1	
System IV	60.2°	6.6	— 0.025	24.6	0.073
	72.6°	6.3		25.5	

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verbleibt am Boden. Der Hauptknick zeigt sich also im Kaliumchloridgehalt, während der Chlorkupferzuwachs eine kleine Zunahme erfährt.

Unter Berücksichtigung der eben besprochenen Gesetzmässigkeiten wollen wir uns nun ausführlich mit den Beobachtungen beschäftigen, die speziell am Kaliumkupferchlorid und Kaliumastrakanit resp. Schönit gemacht wurden.

1. Das Kaliumkupferchlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).³⁾

Die Umwandlung. Die schönen blauen Krystalle des Kaliumkupferchlorids färben sich beim Erwärmen auf 100° braun und gleichzeitig werden sie feucht. Dieser Versuch wird am zweckmässigsten in einem

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 119.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 428.

³⁾ Meyerhoffer. Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 336; 5, 97. Vriens l. c. 7, 194.

zugeschmolzenen Rohre ausgeführt, um jedem Krystallwasserverlust vorzubeugen. Wird die Erscheinung in der auf S. 35 beschriebenen Weise unter dem Mikroskop beobachtet, so findet man, dass sich die ursprünglich gut ausgebildeten blaugrünen Tafeln (Fig. 41) in feine braune Nadeln verwandeln, denen bisweilen kleine Chlorkaliumwürfel beigemischt sind (Fig. 42). Beim Erkalten treten an mehreren Stellen wieder kleine Doppelsalzkrystalle auf, die auf Kosten der braunen Nadeln und Chlorkaliumwürfel schnell nach allen Richtungen hin wachsen.

Zunächst handelte es sich darum, die braunen Nadeln zu isolieren. Da der Zerfall des Doppelsalzes unter Wasserabscheidung vor sich geht, wurde die Anwendung wasserentziehender Mittel versucht, und zwar eignete sich für diesen Zweck der Eisessig am besten. Das Doppelsalz löst sich darin beim Erwärmen unter Braunfärbung auf, und beim Erkalten scheiden sich granatrote Nadeln ab, die heiss abfiltriert und zunächst im Dampftrichter und später im Luftbade bei 100° getrocknet wurden. Die Analyse ergab die Formel $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ und wurde diesem neuen Doppelsalz der Name Cuprikaliumchlorid im Gegensatz zum ursprünglichen Cupribikaliumchlorid beigelegt. Die Darstellungsweise dieses Salzes lässt sich übrigens bedeutend vereinfachen, wenn man Kupfer- und Kaliumchlorid im Verhältnis $\text{CuCl}_2 : \text{KCl}$ entweder in Eisessig löst oder auch beide Salze einfach zusammenschmilzt.

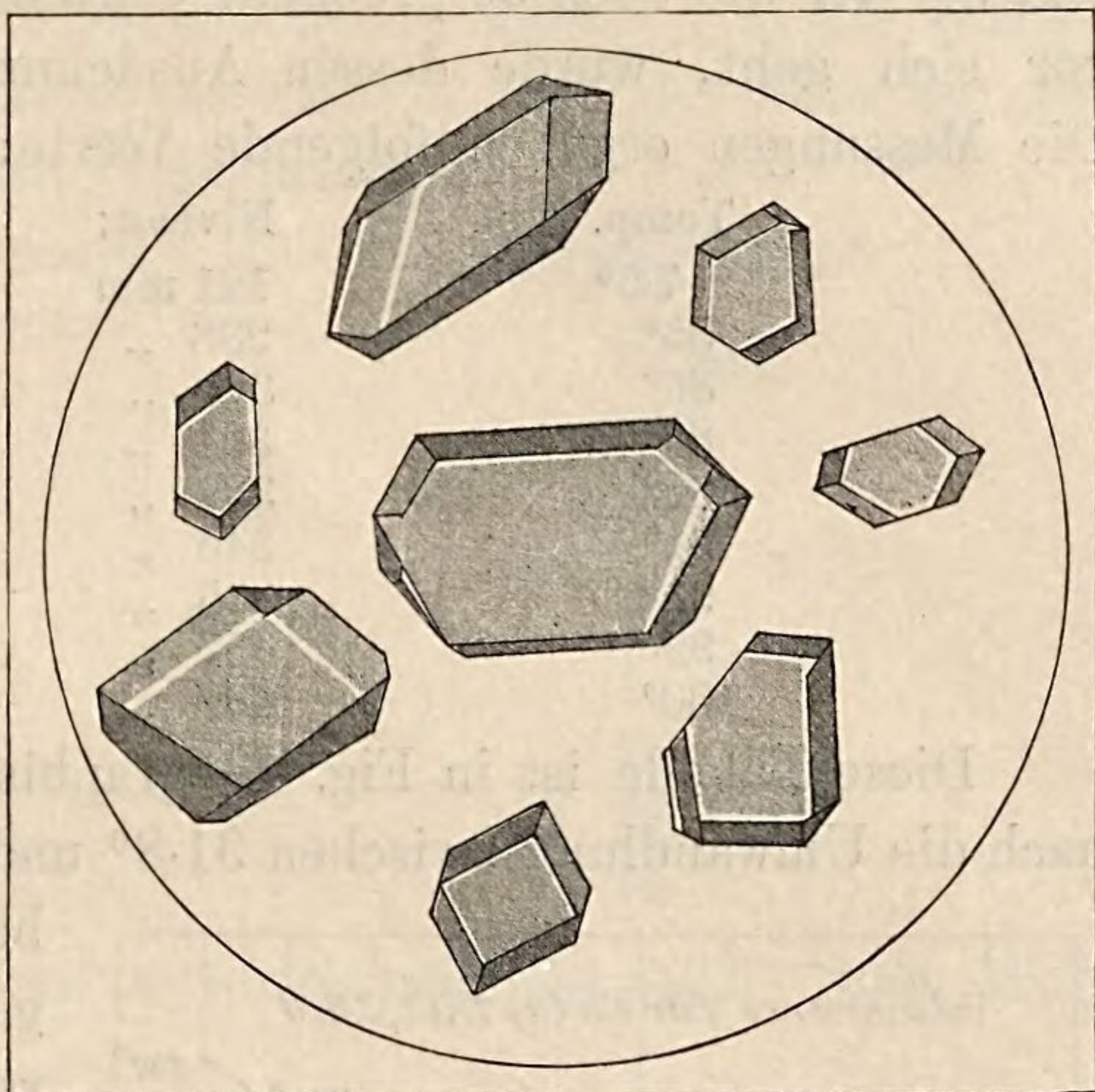


Fig. 41.

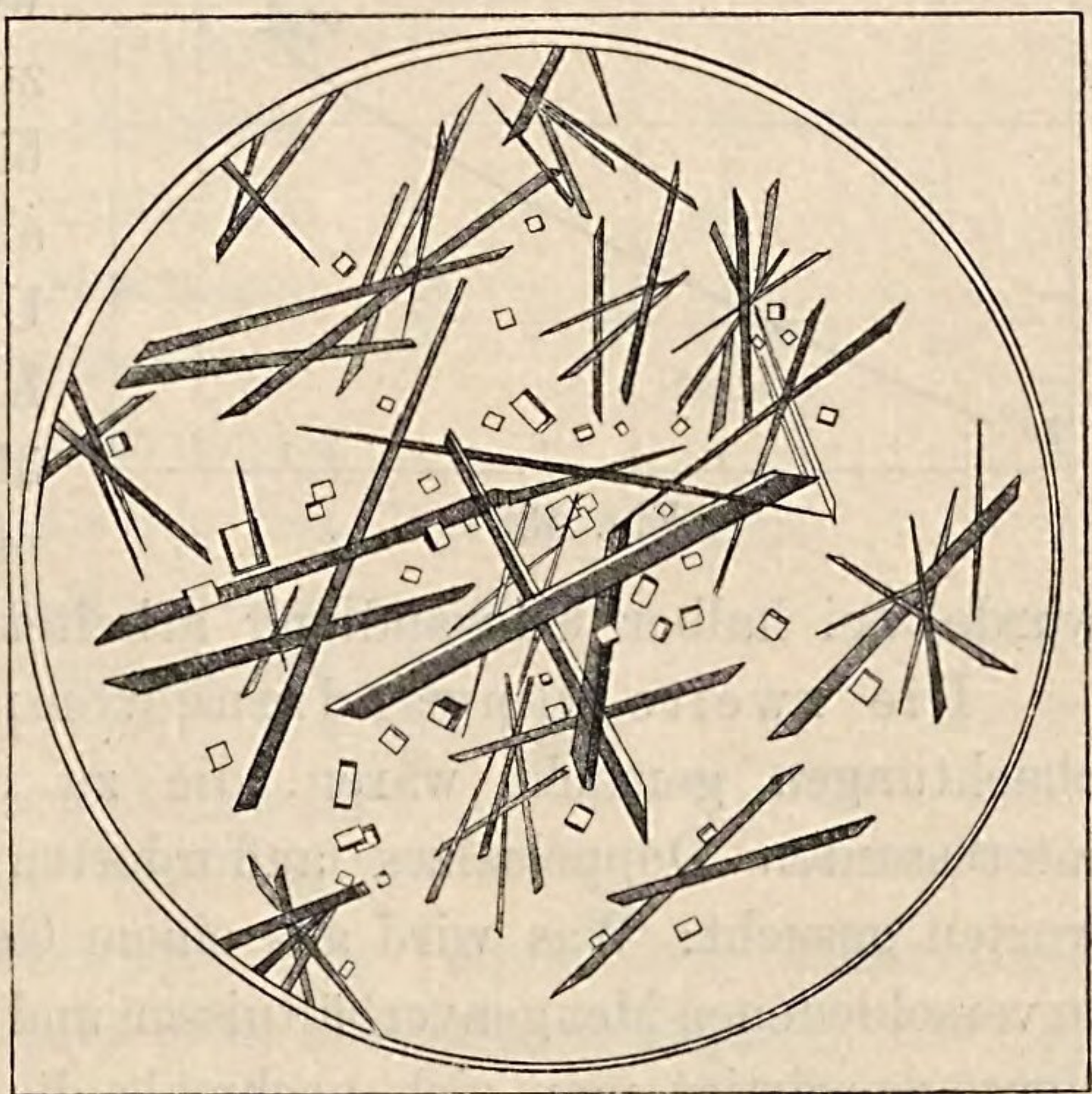
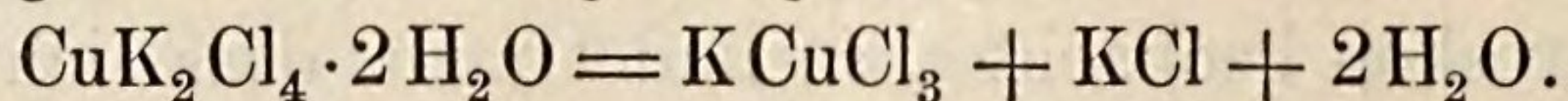


Fig. 42.

Diesen Beobachtungen entsprechend, wird die vorliegende Umwandlung durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Die Wahrscheinlichkeit dieser Auffassung wird noch dadurch erhöht, dass ein Gemisch von CuKCl_3 , KCl und $2\text{H}_2\text{O}$ zu einer festen blauen Masse erstarrt, aus deren Lösung bei 100° die beiden Salze CuKCl_3 und KCl nebeneinander auskrystallisieren.

Die Umwandlungstemperatur. Um die Temperatur festzustellen, bei der die eben besprochene Umwandlung des Cupribikaliumchlorids vor sich geht, wurde dessen Ausdehnung im Dilatometer beobachtet. Die Messungen ergaben folgende Werte:

Temp.	Niveau:	Steigerung pro 1° :
7.5°	121 mm	3 mm
55°	238 "	3 "
86°	325 "	3 "
89°	334 "	5 "
90°	339 "	6 "
91°	345 "	13 "
91.8°	355 "	102 "
92.8°	457 "	4 "
100°	482 "	

Diese Tabelle ist in Fig. 43 graphisch dargestellt, und findet demnach die Umwandlung zwischen 91.8° und 92.8° , rund bei 92° statt, d. h.

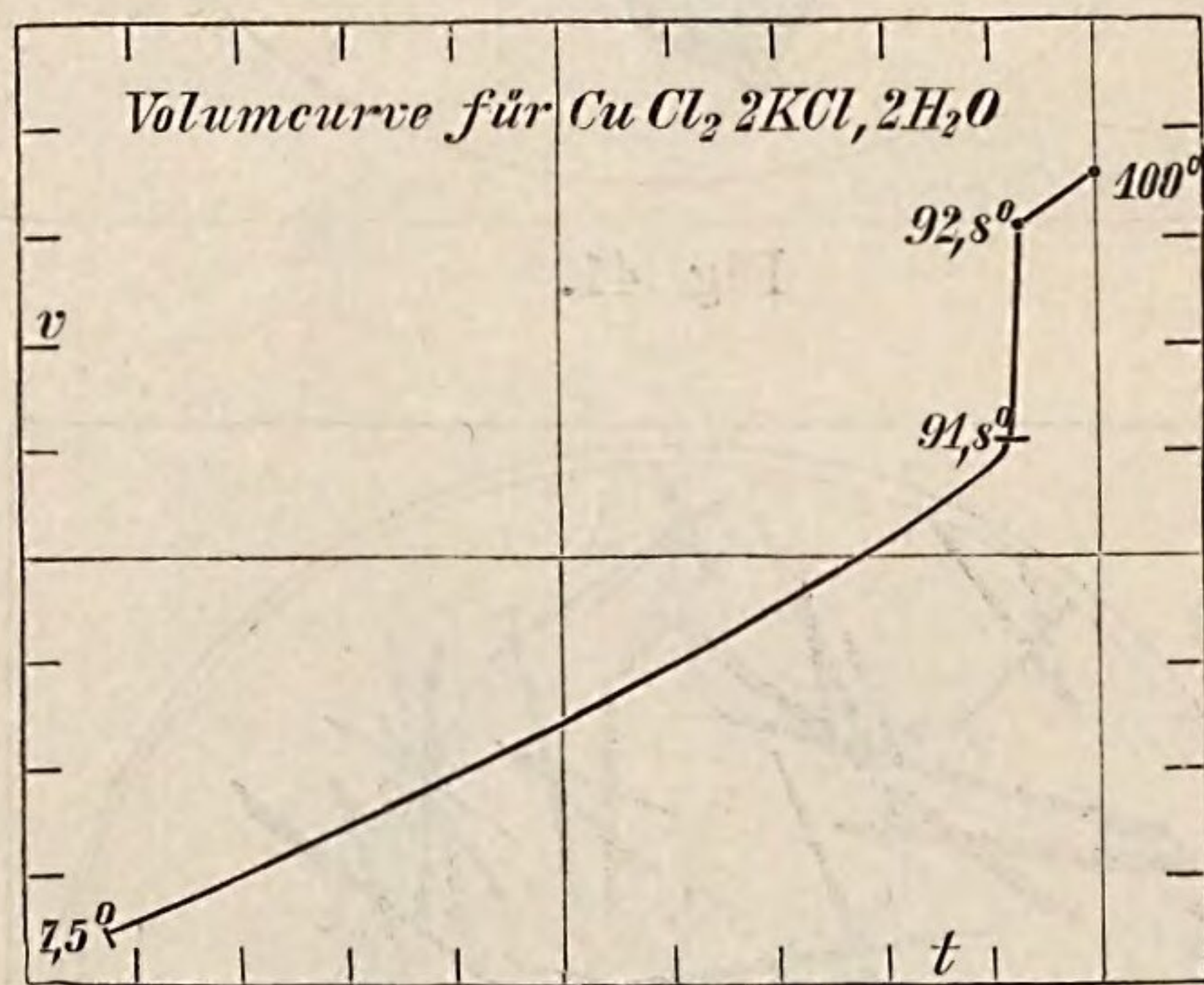


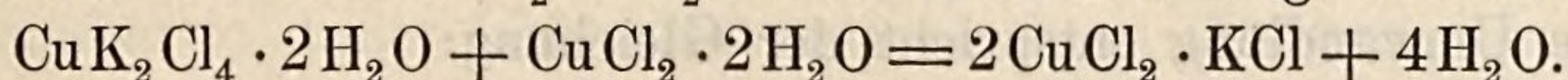
Fig. 43.

bei einer Temperatur, die mit einer ganz auffallenden Volumzunahme verbunden ist. Die sich bereits von 89° ab steigernde Ausdehnung, welche etwas grösser als die normal zu erwartende ist (zwischen 89° bis 90° z. B. 5 statt 3 etc.), weist auf geringe Verunreinigungen des Untersuchungsobjectes hin. Der Einfluss solcher Fremdkörper tritt übrigens bedeutend zurück, wenn man, wie auf S. 38 beschrieben

wurde, bei halber Umwandlung arbeitet.

Die zweite Umwandlungstemperatur. Nachdem diese Beobachtungen gemacht waren, die zu einem weiteren Studium dieses interessanten Doppelsalzes aufforderten, wurde die Frage zu beantworten gesucht: Was wird aus einem Gemisch von KCl , CuCl_2 und H_2O in verschiedenen Mengenverhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen? Vergegenwärtigt man sich nochmals die oben erwähnten Erscheinungen, so liegt der Gedanke nahe, dass diese Umwandlung notwendiger Weise

noch eine zweite bedingt, da sie einer dem Schmelzen vergleichbaren teilweisen Verflüssigung entspricht, deren Temperatur, wie immer, durch Fremdkörper erniedrigt wird. Nun ist bei 93° von den hier in Betracht kommenden Verbindungen KCl , $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 2KCl vorhanden, während $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fehlt. Es kommt daher jetzt darauf an, die Temperatur zu bestimmen, bei der sich $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in CuKCl_3 bei Anwesenheit von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach der Gleichung verwandelt:



Zu diesem Zwecke wurde die entsprechende Mischung in ein Dilatometer gebracht unter Zusatz von etwas CuKCl_3 , um die Reaction einzuleiten. Die Messungen ergaben folgende Werte:

Temp.	Niveau	Steigung pro 1°
$38,4^{\circ}$	40 mm	12 mm
51,8	200	15
53,6	227	21
54,6	248	252
55,6	500	15
56,2	509	14
57,6	529	11
58,6	540	16
62,6	603	13
65,6	642	

Die Umwandlungstemperatur liegt offenbar zwischen $54,6^{\circ}$ und $55,6^{\circ}$ also rund bei 55° .¹⁾

Sowohl die bei 92° vor sich gehende, wie auch die zuletzt beschriebene Umwandlung werden nach einander beobachtet, wenn das Dilatometer mit Kupferchlorid und Doppelsalz im Überschuss beschickt ist. Die auf diese Weise ausgeführten Messungen sind in Figur 44 graphisch zusammengestellt und zwar entsprechen die einzelnen

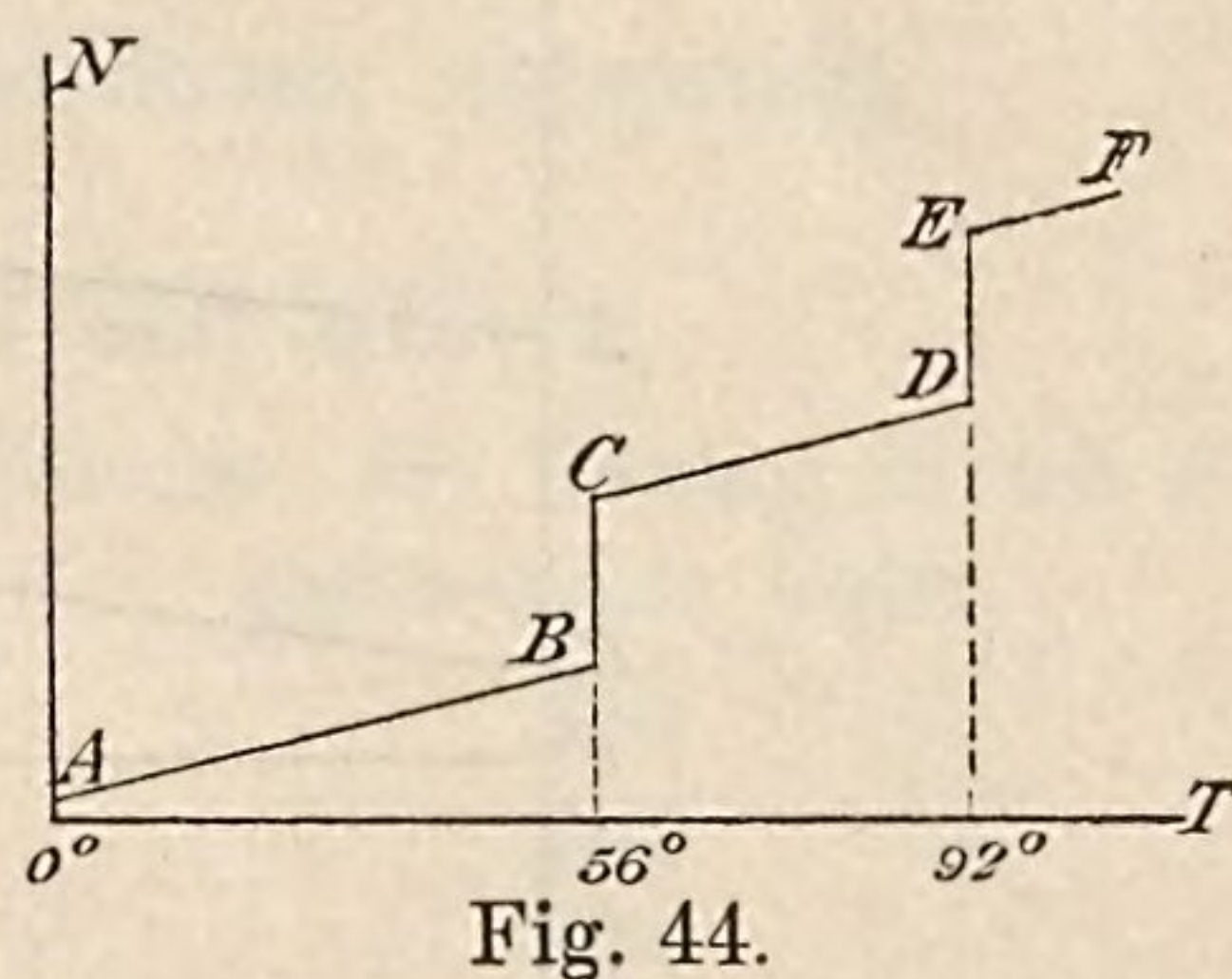


Fig. 44.

Kurvenabschnitte folgenden Mischungen bez. Umwandlungen:

- AB $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- BC Erste Umwandlung (56°)
- CD $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CuKCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- DE Zweite Umwandlung (92°)
- EF $2\text{CuKCl}_3 + \text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Die Löslichkeitsbestimmung. Wie bereits oben auseinander-gesetzt wurde, ist es zweckmässig für diese Bestimmung zunächst die Um-

¹⁾ Bei einer späteren thermometrischen Bestimmung stellte sich die Temperatur 56° als richtiger heraus.

wandlungstemperatur zu wählen, weil bei dieser mehrere Löslichkeiten zusammenstossen.

Diese Bestimmung bei 56° ergab:

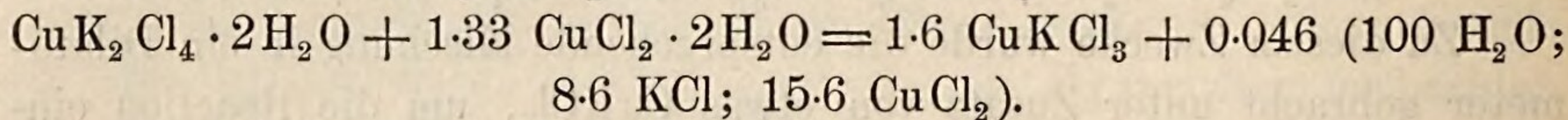
24.5 % der Lösung: Chlor an Kupfer gebunden,

6.7 % „ „ „ „ Kalium „

Die Lösung hat demnach dort die Zusammensetzung:

100 H_2O ; 8.6 KCl ; 15.6 CuCl_2 ,

und die Umwandlung entspricht der Gleichung:



Die Bestimmung bei 92° ergab:

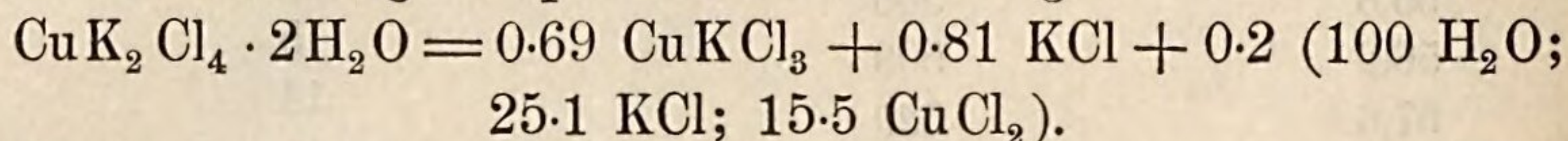
19.2 % der Lösung: Chlor an Kupfer gebunden,

15.5 % „ „ „ „ Kalium „

Die Lösung hat demnach dort die Zusammensetzung:

100 H_2O ; 25.1 KCl ; 15.5 CuCl_2 .

und die Umwandlung entspricht der Gleichung:



Um ein anschauliches Bild von diesen Verhältnissen zu erhalten, wollen wir, nach den auf Seite 14 gemachten Angaben, das an Kalium

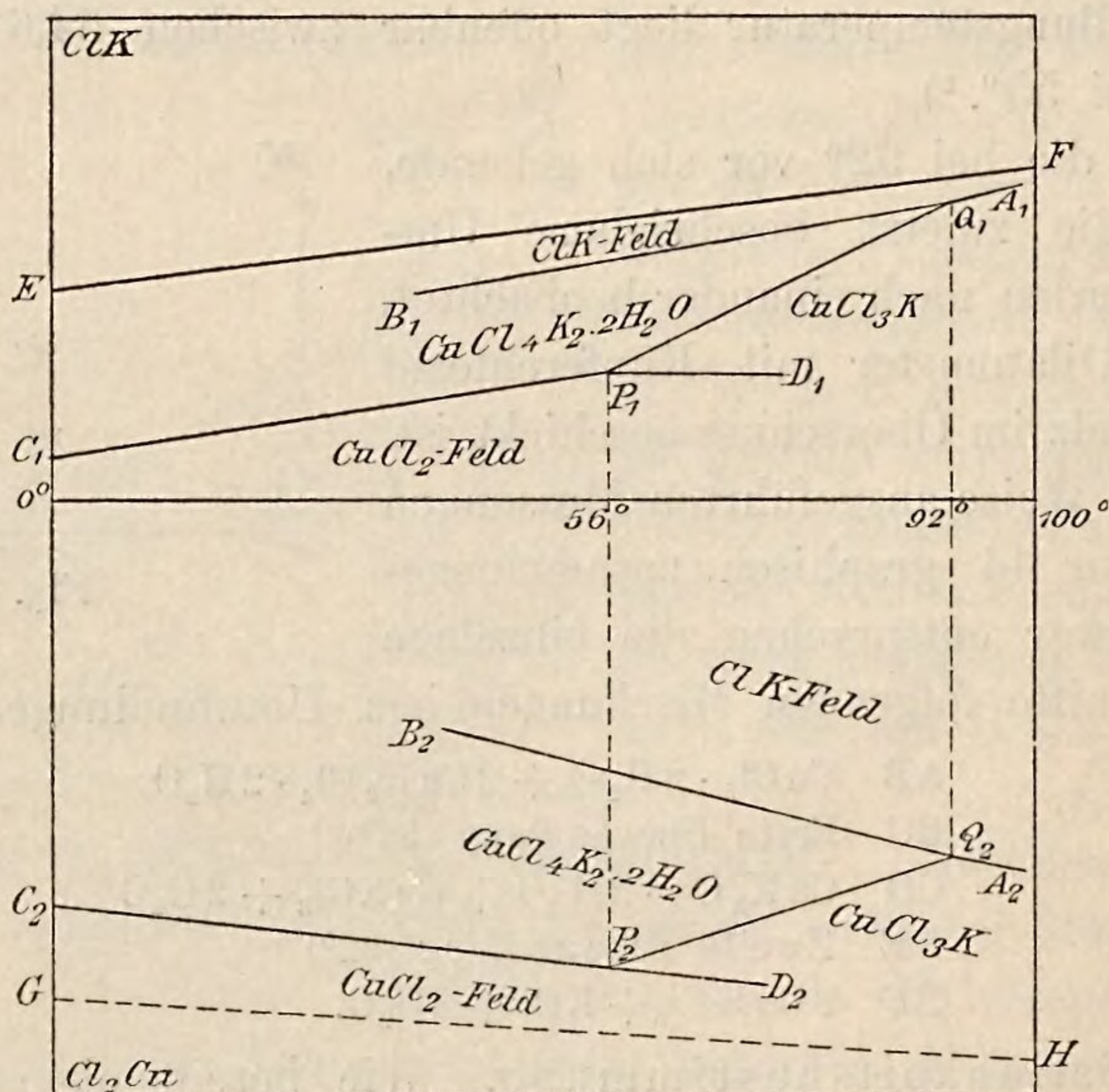


Fig. 45.

gebundene Chlor als vertikale Projektion in die Figur 45 oberhalb der Temperaturaxe eintragen, während die untere Hälfte für die an Kupfer

gebundene Chlormenge in horizontaler Projektion bestimmt ist. Die auf solche Weise für die Temperaturen 56° und 92° gefundenen Punkte P und Q werden in der Figur durch die Projektionen $P_1 P_2$ und $Q_1 Q_2$ dargestellt. Der räumlichen Lage dieser beiden Punkte entspricht dann die Zusammensetzung der bei 56° an $\text{Cu K}_2 \text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CuKCl_3 resp. bei 92° an $\text{CuK}_2 \text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl und CuKCl_3 gesättigten Lösung. Ferner bilden diese beiden Punkte P und Q die Schnittpunkte je dreier Löslichkeitskurven, deren Richtung einzeln bestimmt werden muss.

Fangen wir mit Q an, so treffen hier einerseits die beiden Kurven für die an $\text{CuK}_2 \text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CuKCl_3 resp. KCl gesättigten Lösungen und andererseits diejenige für die gemeinschaftliche Lösung der Einzelsalze CuKCl_3 und KCl zusammen. Letztere Linie steigt mit zunehmender Temperatur an und ist durch eine bei $98,8^{\circ}$ ausgeführte Bestimmung (Punkt A in der Zeichnung) festgelegt, welche folgende Resultate ergab:

Löslichkeit von CuKCl_3 und KCl :

Temperatur	Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor	Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor
98.8°	19.7	16.7

Von der Kurve für die Salze $\text{CuK}_2 \text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und KCl wurden eine Anzahl Punkte bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, deren erster bei 39° gelegener Punkt B in der Zeichnung entspricht.

Löslichkeit von $\text{K}_2 \text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und KCl :

Temperatur	Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor	Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor
39.4°	12	10.7
49.9°	12.9	11.5
60.4°	14.2	12.5
79.1°	16.8	14.2

Wie schliesslich aus der Betrachtung der bei 56° gefundenen zweiten Umwandlung hervorgeht, haben wir von der dritten Kurve für die an $\text{CuK}_2 \text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CuKCl_3 gesättigte Lösung bereits ein zweites Datum im Punkte P, bei welchem die Lösung an $\text{CuK}_2 \text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CuKCl_3 gesättigt ist. Unterhalb 56° lässt sich für die beiden ersten der letztgenannten drei Salze eine Löslichkeitskurve aufstellen, die mit sinkender Temperatur beständig fällt und aus folgenden Beobachtungen erhalten wurde. Der bei 0° gefundene Wert entspricht dem Punkt C in der Zeichnung.

Löslichkeit von $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Temperatur	Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor	Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor
0°	21.4	2.1
39.6°	23.2	4.9
50.1°	23.3	5.9
52.9°	24.1	6.2

Bei höheren Temperaturen steigen von P aus zwei Kurven auf, die der Sättigung an CuKCl_3 mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Letztere verbindet, wie erwähnt, P mit Q, was anderseits von einer dazwischen bei 64.2° ausgeführten Bestimmung bestätigt wurde.

Löslichkeit von $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CuKCl_3 .

Temperatur	Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor	Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor
64.2°	22.6	8.8

Die zweite von P aus aufsteigende Kurve für die Salze CuKCl_3 und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde durch folgende Versuche erhalten, die bei 72.6° im Punkte D abschlossen:

Löslichkeit von CuKCl_3 und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Temperatur	Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor	Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor
60.2	24.6	6.6
72.6	25.5	6.3

Auf diese Weise erhält man das Kurvensystem CP, PD, PQ, BQ, QA, in dem jede Linie die Löslichkeit eines Salzpaares bezeichnet, während in den Schnittpunkten P und Q je drei Salze zusammentreffen. Ausserdem werden durch diese Kurven eine Anzahl Felder abgegrenzt, die der Sättigung an je einem Salze entsprechen, und zwar gilt das links liegende Feld CPQB für $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und das rechts liegende DPQA für CuKCl_3 . Die Verbindungslinie PQ ist also die Existenzgrenze der beiden untersuchten Salze in Berührung mit sämtlichen möglichen Lösungen.

Bei weiterer Überlegung kommen dann noch zwei andere Felder hinzu. Oberhalb BQA liegt das Gebiet für KCl, das unter beständiger Verminderung des Chlorkupfergehaltes die vertikale Projektionsebene in EF erreicht, wo nur noch eine an KCl gesättigte Lösung vorliegt. Ganz analog erstreckt sich unterhalb CPD das Feld für CuCl_2 , welches in der Linie GH die horizontale Projektionsebene trifft, und hier ist es der Gehalt an Kaliumchlorid, der beständig abnimmt¹⁾.

Da ein vollständiger Abschluss nach links und rechts bis zur

¹⁾ Diese Linie ist punktiert, weil die Löslichkeitsangaben zum Teil fehlen. (Siehe Reicher und van Deventer. Zeitschr. f. physik. Ch. 5, 561.)

Eis- resp. Kochgrenze nicht erreicht wurde, so stellt das von den eben erwähnten Sättigungsfeldern, Linien und Punkten begrenzte Gebilde nur ein Stück eines grösseren Ganzen dar. Innerhalb desselben liegen die ungesättigten Zustände, die in der Temperaturaxe in reines Wasser übergehen, während ausserhalb die übersättigten Lösungen auftreten.

Die Tensionen. Wie bereits auf Seite 25 entwickelt wurde, lässt sich eine der eben besprochenen Figur ganz ähnliche Zeichnung entwerfen, die sich auf die Maximaltension der betreffenden Lösungen bezieht und mit einer Rotationsfläche für die Maximaltension des Wassers abschliesst.

Damit man ein der Figur 45 ganz analoges Bild erhält, ist es wesentlich, die diesem Kurvensystem zu Grunde liegenden Lösungen auch hier zu benutzen. Die betreffenden Tensionen wurden daher gleichzeitig in dem in Figur 46 abgebildeten Apparat gemessen, dessen vier untere cylindrische Abteilungen zur Aufnahme der in geeigneter Weise zube-

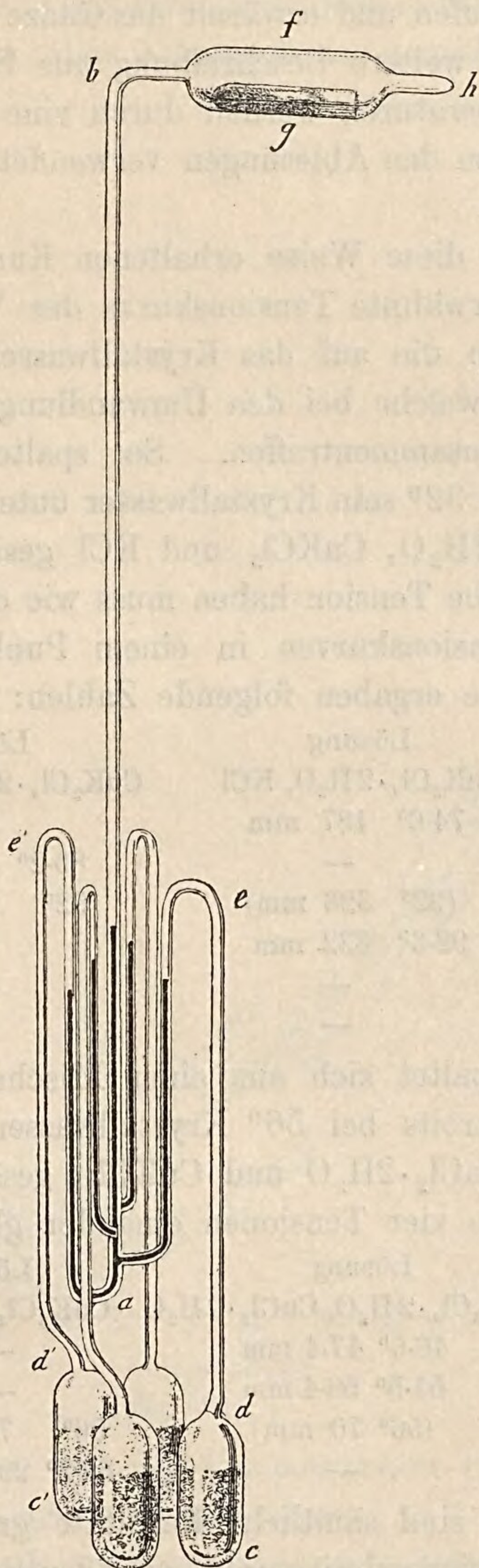


Fig. 46.

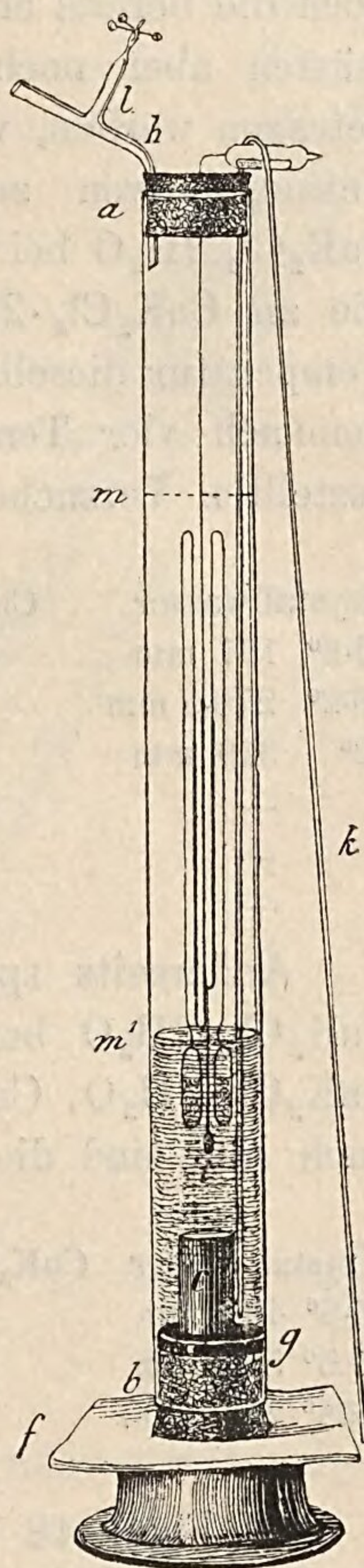


Fig. 47.

reiteten und angefeuchteten Salzmischungen bestimmt sind. Das horizontale Glasrohr *f* enthält ein mit Zinkchlorid beschicktes Röhrchen *g* und zu Anfang des Versuches auch eine genügende Menge Quecksilber.

Zunächst verbindet man das Rohr h mit der Luftpumpe, macht den Apparat möglichst luftleer und schmilzt bei h ab. Dann lässt man durch eine passende Bewegung das in f befindliche Quecksilber in das Röhrensystem bei a einlaufen und erwärmt das Ganze in einem Apparat, dessen Einrichtung ohne weitere Beschreibung aus Figur 47 hervorgeht. Die betreffenden Temperaturen werden durch eine siedende Flüssigkeit hervorgebracht, und zu den Ablesungen verwendet man am zweckmässigsten das Kathetometer.

Zu dem auf diese Weise erhaltenen Kurvensystem kommt einmal noch die bereits erwähnte Tensionskurve des Wassers hinzu, ausserdem müssen aber noch die auf das Krystallwasser bezüglichen Linien eingetragen werden, welche bei den Umwandlungstemperaturen mit obigen Tensionskurven zusammentreffen. So spaltet z. B. das Doppelsalz $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 92° sein Krystallwasser unter Bildung einer Lösung ab, die an $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuKCl_3 und KCl gesättigt ist und bei dieser Temperatur dieselbe Tension haben muss wie das Doppelsalz. Es treffen demnach vier Tensionskurven in einem Punkte zusammen. Die angestellten Versuche ergaben folgende Zahlen:

	Lösung	Lösung	Lösung
Krystallwasser	$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl	$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuKCl_3	CuKCl_3 , KCl
74.6° 131 mm	74.6° 187 mm	—	—
89.2° 278.5 mm	—	89.2° 292 mm	—
92° 319 mm	(92° 326 mm)	92° 322 mm	(92° 325 mm)
—	92.6° 332 mm	—	—
—	—	—	95° 369.7 mm
—	—	—	97° 402.6 mm

Andererseits spaltet sich aus einer Mischung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bereits bei 56° Krystallwasser unter Bildung einer an $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CuKCl_3 gesättigten Lösung ab, und auch hier sind die vier Tensionen einander gleich:

	Lösung	Lösung	Lösung
Krystallwasser	$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CuK_2Cl_4 , CuKCl_3	CuKCl_3 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
46.6° 42.2 mm	46.6° 47.4 mm	—	—
51.5° 57.6 mm	51.5° 58.4 mm	—	—
(56° 75.9 mm)	(56° 70 mm)	56° 73 mm	56° 73.4 mm
—	—	89.2° 292 mm	89.2° 268 mm

In Figur 48 sind sämtliche Resultate graphisch eingetragen, und treten dort die Tensionsschnittpunkte sehr deutlich hervor. Diese Zeichnung lässt sich, um auch die Tensionen anderer nur an einem Salze gesättigter oder ungesättigter Lösungen zum Ausdruck zu bringen, mit Figur 45 in der Weise kombinieren, dass durch einen Punkt, z. B. durch P, senkrecht zur Temperaturaxe eine Linie gezogen wird, deren Länge proportional

dem in Figur 48 angegebenen Druck genommen wird. Man erhält so eine PQ-Kurve zwischen den Projektionsebenen u. s. w., während die Tensionen der nur an einem Salz gesättigten Lösungen durch Feld zum Ausdruck kommen, die in den Projektionsebenen für Sättigung an KCl an $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ abschliessen. Die Tensionen der ungesättigten Lösungen

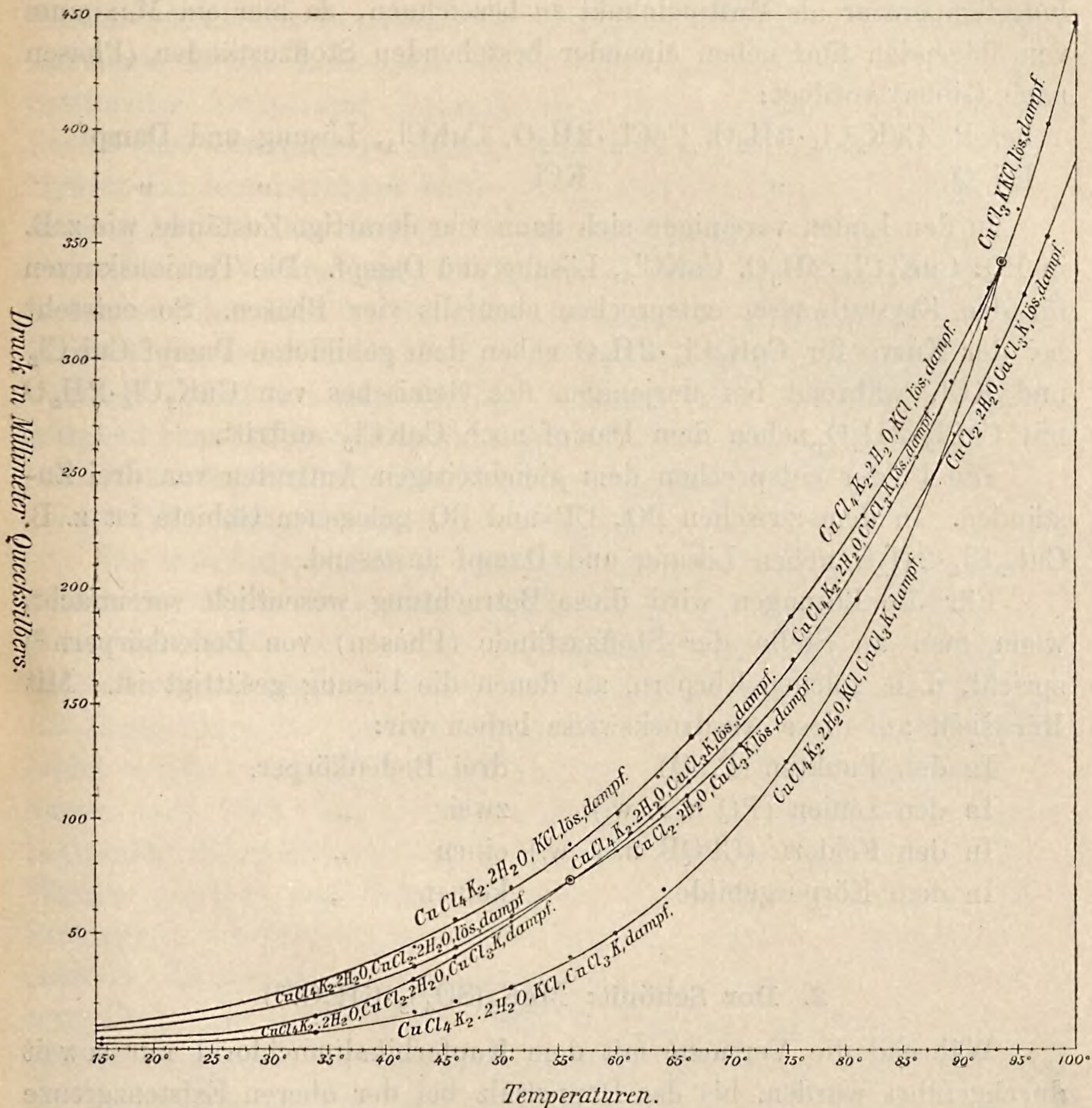


Fig. 48.

liegen dann sämtlich weiter von der Temperaturaxe entfernt und gehen endlich in die Werte für reines Wasser über.

Es sei schliesslich noch bemerkt, dass auch hier wieder ein feiner, praktisch gar nicht ins Gewicht fallender Unterschied zwischen den Schnittpunkten der Löslichkeits- und Tensionskurven besteht, da erstere den Verhältnissen bei Atmosphärendruck und letztere denen bei der jeweiligen Maximaltension entsprechen. Da sich die Umwandlungs-

temperatur kaum 0.01° pro Atmosphäre ändert, so würden nur bei höchster Genauigkeit der Messungen die bei der Maximaltension bestimmten Löslichkeitskurven einen etwas abweichenden Schnittpunkt aufweisen, der dann streng mit dem Tensionsschnittpunkt zusammenfiel. Bakhuis Roozeboom¹⁾ hat deshalb vorgeschlagen, die der Maximaltension entsprechende Umwandlungstemperatur als Multipelpunkt zu bezeichnen, da hier ein Maximum von folgenden fünf neben einander bestehenden Stoffzuständen (Phasen nach Gibbs) vorliegt:

bei P	$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuKCl_3 , Lösung und Dampf
bei Q	„ „ KCl „ „ „

In den Linien vereinigen sich dann vier derartige Zustände, wie z. B. in PQ: $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuKCl_3 , Lösung und Dampf. Die Tensionskurven für das Krystallwasser entsprechen ebenfalls vier Phasen. So entsteht bei der Kurve für $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ neben dem gebildeten Dampf CuKCl_3 und KCl, während bei derjenigen des Gemisches von $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ neben dem Dampf noch CuKCl_3 auftritt.

Die Felder entsprechen dem gleichzeitigen Auftreten von drei Zuständen. In dem zwischen PQ, CP und BQ gelegenen Gebiete ist z. B. $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ neben Lösung und Dampf anwesend.

Für die Lösungen wird diese Betrachtung wesentlich vereinfacht, wenn man an Stelle der Stoffzustände (Phasen) von Bodenkörpern²⁾ spricht, d. h. solchen Körpern, an denen die Lösung gesättigt ist. Mit Rücksicht auf diese Ausdrucksweise haben wir:

In den Punkten (P, Q)	drei Bodenkörper.
In den Linien (PQ u. s. w.)	zwei „
In den Feldern (CPQB u. s. w.)	einen „
In dem Körpergebilde	keinen „

2. Der Schönit: $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.³⁾

Während die Versuche mit dem Kupferbikaliumchlorid nur soweit durchgeführt wurden, bis das Doppelsalz bei der oberen Existenzgrenze unter Chlorkaliumabspaltung zerfiel, hat die Untersuchung des Schönits insofern ein besonderes Interesse, als die Existenzfähigkeit dieses Salzes in Berührung mit Lösung durch zwei Umwandlungen nach höheren und niederen Temperaturen, also allseitig abgegrenzt wurde. Ferner

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 513.

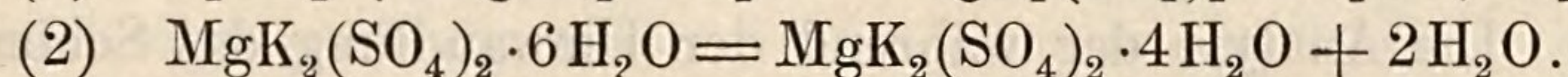
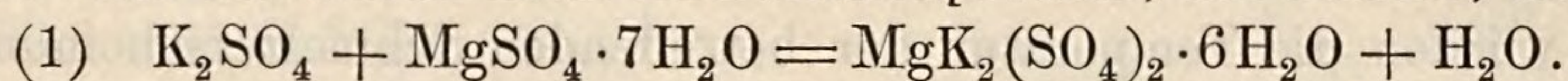
²⁾ Meyerhoffer, Sitzungsber. d. k. Akademie in Wien. Mathem. naturwissensch. Classe, Bd. 12, Abt. 2, März 1893.

³⁾ van der Heide, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 416.

war es leicht, die Beobachtungen durch das Studium des kryohydratischen Feldes und der Kochgrenze zu vervollständigen.

Die zwei Umwandlungen des Schömits. Die beiden Umwandlungen, welche die Existenzfähigkeit des Schömits beiderseitig abschliessen, sind nicht von derselben Natur. Beim Abkühlen in Berührung mit Wasser zerfällt das Doppelsalz bei bestimmter Temperatur unter Wasseraufnahme in die Einzelsalze, während es in der Wärme bei ebenfalls bestimmter Temperatur Krystallwasser abgibt, und ohne weiteren Zerfall das wasserärmere Hydrat $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bildet. Da dieses Hydrat eine dem Astrakanit $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entsprechende Zusammensetzung hat, ist ihm auch der Name Kaliastrakanit beigelegt worden¹⁾. Diese beiden Verbindungen unterscheiden sich in Bezug auf ihr Entstehen aus den Einzelsalzen dadurch, dass beim Natriumsalz die Astrakanitbildung sofort bei 22° nach der Gleichung vor sich geht:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 13\text{H}_2\text{O}$,
während beim Kaliumsalz noch ein Zwischenprodukt, der Schönit, auftritt:



Die erste Umwandlung beobachtete man, als sich eine Lösung beider Sulfate im Winter über Nacht in eine feste zum Teil aus Eis bestehende Masse verwandelt hatte; nach dem Auftauen lagen in der Lösung die beiden Salze zunächst ohne eine Spur von Schönit nebeneinander, während bei Zimmertemperatur dieses Salz unter Aufzehrung der Einzelsulfate gebildet wurde. Zur Ermittlung der betreffenden Temperaturgrenze benutzte man statt des Dilatometers die bei niederen Temperaturen bequemere thermometrische Methode. Etwa 80 g Schönit wurden mit 4 g Wasser gemischt und unter Umrühren mit einem Thermometer durch Eintauchen des Gefässes in ein Gemenge von Schnee und Kochsalz abgekühlt. Die pro Minute aufgezeichnete Temperaturabnahme (siehe S. 56) zeigte bei -3° ein Minimum. Man überliess dann die vollkommen fest gewordene Masse in Baumwolle eingehüllt sich selbst und beobachtete die Temperatursteigung. Bei -3° zeigte das Thermometer wiederum längere Zeit dieselbe Temperatur an, sodass die erste Umwandlung tatsächlich bei -3° liegt.

Auf die zweite Umwandlung wurde man aufmerksam, als aus einer Lösung von Kalium- und Magnesiumsulfat in höherer Temperatur statt des sonst auftretenden Schömits $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ein wasserärmeres Salz $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Kaliastrakanit auskrystallisierte. Mit Hilfe des

¹⁾ van der Heide, Berl. Ber. 26, 414. A. Naupert u. W. Wense l. c. 26, 873.

Dilatometers wurde diese zweite Umwandlungstemperatur bei 92° liegend gefunden. In Berührung mit Wasser sind demnach die Temperaturen -3° und $+92^{\circ}$ die äussersten Existenzgrenzen des Schönits.

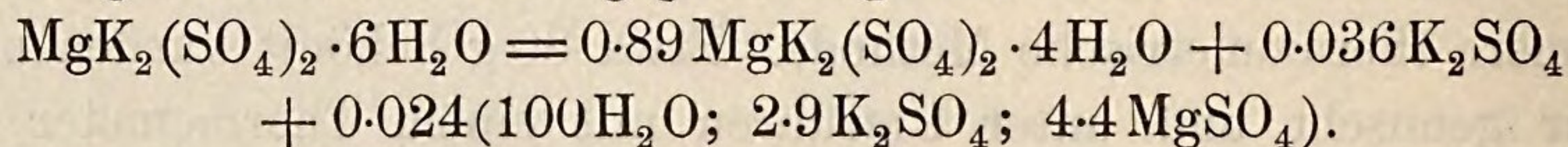
Einblick in das Gesamtverhalten von Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat und Wasser. Nachdem diese beiden Umwandlungstemperaturen bestimmt waren, trat wiederum die allgemeinere Frage in den Vordergrund: Was entsteht, falls die beiden Sulfate in wechselnden Verhältnissen mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen zusammengebracht werden? Es lässt sich dann noch eine weitere Umwandlungstemperatur voraussehen, wenn man die bei 92° vor sich gehende Spaltung einer genaueren Betrachtung unterwirft. War die bei 92° eintretende Spaltung einfach Wasserabgabe unter gleichzeitiger Lösung eines Teils des Doppelsalzes, so würden, falls man mit Kalium- und Magnesiumsulfat in wechselnden Verhältnissen arbeitete, noch ein paar neue Umwandlungstemperaturen hinzutreten, je nachdem das eine oder andere dieser Salze im Überschuss vorhanden ist. Mit anderen Worten, beide Zusätze würden die Temperatur der betreffenden Schmelzerscheinung herabsetzen. Die Analyse der während der Umwandlung des Schönits bei 92° auftretenden gesättigten Lösung ergab jedoch auf 100 Teile derselben berechnet:

17.6 Teile K_2SO_4 und 18.7 Teile $MgSO_4$,

was in molekularen Verhältnissen ausgedrückt für die Lösung die Zusammensetzung ergibt:

$100H_2O$; $2.9K_2SO_4$; $4.4MgSO_4$.

Die genaue Umwandlungsgleichung würde demnach sein:



Es findet also eine Kaliumsulfatausscheidung statt oder mit anderen Worten: das Doppelsalz befindet sich noch in seinem sogen. Umwandlungsintervall (S. 10), das sich der bei -3° liegenden Umwandlungstemperatur anschliesst.

Damit ist aber gleichzeitig angedeutet, dass der Schönit noch eine zweite Umwandlungstemperatur haben muss, bei der sich das Magnesiumsulfat im Überschuss befinden wird. Das mit beiden Salzen beschickte Dilatometer zeigte thatsächlich die gesuchte Umwandlung bei 72° an, und ausserdem wurde mit demselben Instrumente bereits bei 47.3° eine weitere Umwandlung beobachtet, die davon herrührte, dass sich das heptahydratische Sulfat $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ in das hexahydratische $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ verwandelte. Damit sind die wesentlichsten Umwandlungserscheinungen des Schönits klargelegt, und lassen sich seine Existenzbedingungen durch

ein Feld darstellen, das von den die vier Umwandlungspunkte verbindenden Linien abgegrenzt wird, und dessen genaue Form sich mit Hilfe einiger weiteren Löslichkeitsbestimmungen ermitteln lässt.

Löslichkeitsbestimmungen. Die Ergebnisse der bei den verschiedenen Temperaturen ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen sind in Fig. 49a derart graphisch dargestellt, dass der Gehalt an MgSO_4 als Vertikalprojektion oberhalb der Temperaturaxe und derjenige an K_2SO_4 als Horizontalprojektion unterhalb derselben aufgetragen wurde.

Die bei 92° gewonnenen Daten entsprechen dem Punkt H der Zeichnung. Es liegt hier gleichzeitig Sättigung an $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und K_2SO_4 vor.

Die bei 72° ausgeführte Messung, wobei die Umwandlung des Schönits bei Anwesenheit von $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vor sich geht, wird durch Punkt J wiedergegeben. In diesem Falle ist die Lösung gleichzeitig an $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gesättigt, und zwar kommen auf 100 Teile Lösung: 10.7 Teile K_2SO_4 und 29 Teile MgSO_4 .

Bei der dritten Temperatur (Punkt K) von 47.3° , wo sich Magnesiumsulfatheptahydrat in das Hexahydrat in Gegenwart von Schönit verwandelt, enthalten 100 Teile der an $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gesättigten Lösung:

9.9 Teile K_2SO_4 und 27.9 Teile MgSO_4

Der bei -3° stattfindende Zerfall des Schönits in seine Einzelsalze entspricht schliesslich dem Punkt L. Die gesättigte Lösung enthält in diesem Falle gleichzeitig: $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, und zwar kommen auf 100 Teile der Lösung:

7.45 Teile K_2SO_4 und 8.5 Teile MgSO_4 .

Die Bedingungen für die Existenz des Schönits oder kurz gesagt das Schönitfeld wird dann durch die Verbindungslinien der so gefundenen vier Punkte begrenzt und entspricht demnach der Fläche HJKL. Die Lösungen, welche den einzelnen Teilen dieser Figur entsprechen, sind in folgender Tabelle nochmals übersichtlich zusammengestellt:

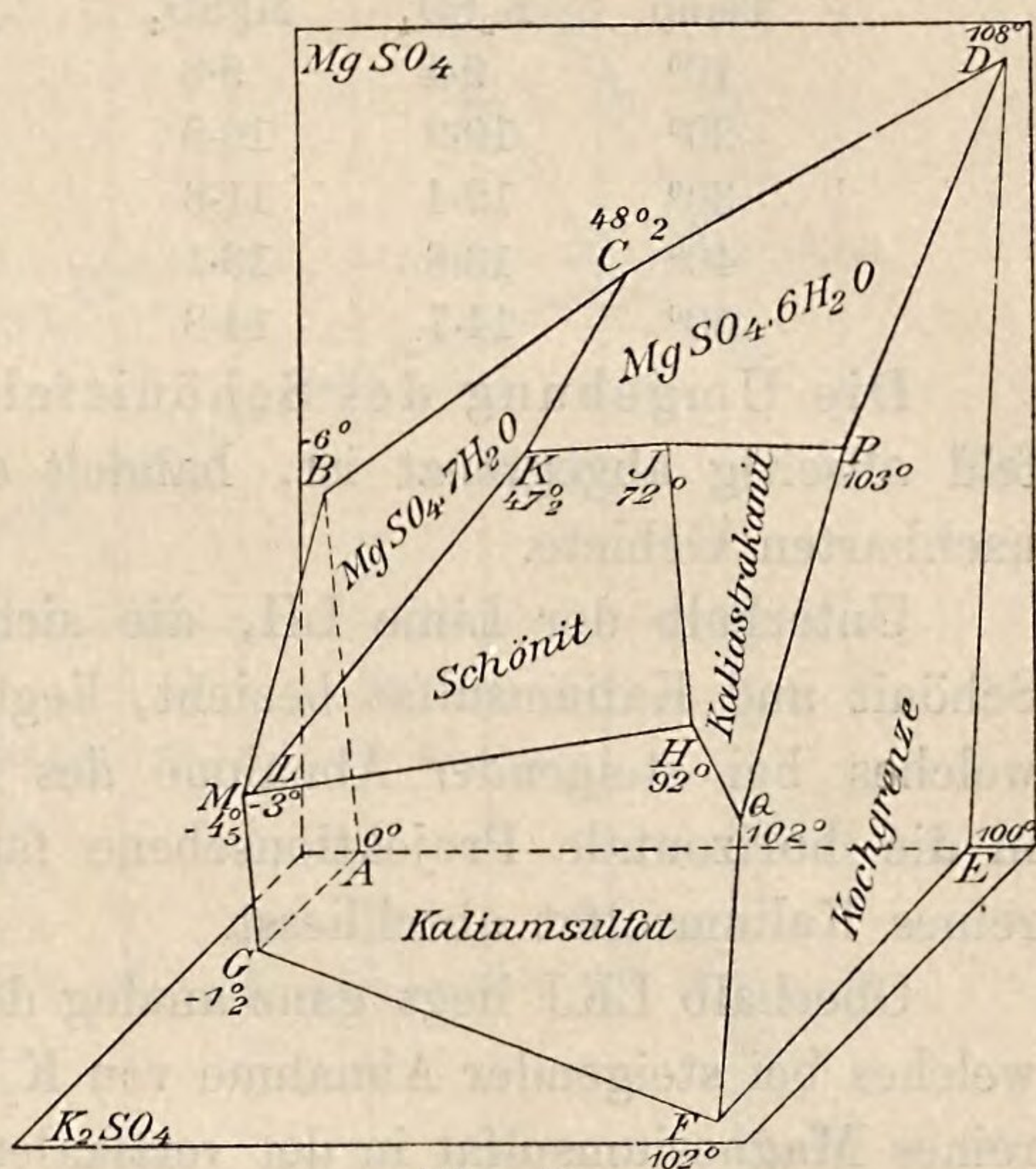


Fig. 49 a.

H	entspricht Sättigung an $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4				
HJ	"	"	"	"	"
J	"	"	"	"	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
JK	"	"	"	"	"
K	"	"	"	"	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
KL	"	"	"	"	"
L	"	"	"	"	K_2SO_4
LH	"	"	"	"	"
HJKL	"	"	"	"	"

Die Begrenzungslinien der Figur HJKL verlaufen nach Étard¹⁾ im allgemeinen ziemlich gerade, falls die Löslichkeit, wie es hier geschehen ist, auf 100 Teile der Lösung bezogen wird. Für die Kurve LH, welche sich von -3° bis 92° erstreckt und einer Sättigung an Schönit und Kaliumsulfat entspricht, haben Precht und Wittgen²⁾ folgende Daten (vergl. Fig. 49b) bestimmt:

Temp.	K_2SO_4	MgSO_4	Temp.	K_2SO_4	MgSO_4
10°	9.4	9.8	60°	15.2	16.3
20°	10.9	10.8	70°	15.6	16.8
30°	12.4	11.8	80°	16	17.1
40°	13.8	13.1	80°	16.6	18.1
50°	14.7	14.8	90°	17.2	18.2

Die Umgebung des Schönitfeldes. Nachdem nun das Schönitfeld allseitig abgegrenzt ist, handelt es sich um das Studium der benachbarten Gebiete.

Unterhalb der Linie LH, die sich auf die gesättigte Lösung von Schönit und Kaliumsulfat bezieht, liegt das Feld für das Kaliumsulfat, welches bei steigender Abnahme des Magnesiumsulfatgehalts mit der in die horizontale Projektionsebene fallenden Löslichkeitslinie GF für reines Kaliumsulfat abschliesst.

Oberhalb LKJ liegt ganz analog das Feld für das Magnesiumsulfat, welches bei steigender Abnahme von K_2SO_4 von der Löslichkeitslinie für reines Magnesiumsulfat in der vertikalen Projektionsebene begrenzt wird. Hier ist aber noch die Umwandlung von Heptahydrat in das Hexahydrat zu berücksichtigen, welche für das reine Salz bei 48.3° liegt und dem Punkte C entspricht. Die Verbindungslinie CK teilt das gesamte Magnesiumsulfatfeld in zwei Abschnitte, deren jeder einem dieser Hydrate entspricht, während in der Schnittlinie selbst die Lösung an beiden Salzen gesättigt ist.

Die graphische Darstellung erhält links ihren Abschluss im Eisfeld und rechts in der Kochgrenze.

Das Eisfeld ist durch folgende drei Bestimmungen gegeben:

1. Kryohydratische Temperatur des Magnesiumsulfats bei -6° , in der Figur Punkt B.

¹⁾ Compt. rend. 98, 993, 1276, 1432.

²⁾ Bericht. d. Deutsch. chem. Ges. XV, 1671.

2. Kryohydratische Temperatur des Kaliumsulfats bei -1.2° , in der Figur Punkt G.
3. Kryohydratische Temperatur der Mischung beider Sulfate bei -4.5° , in der Figur Punkt M.

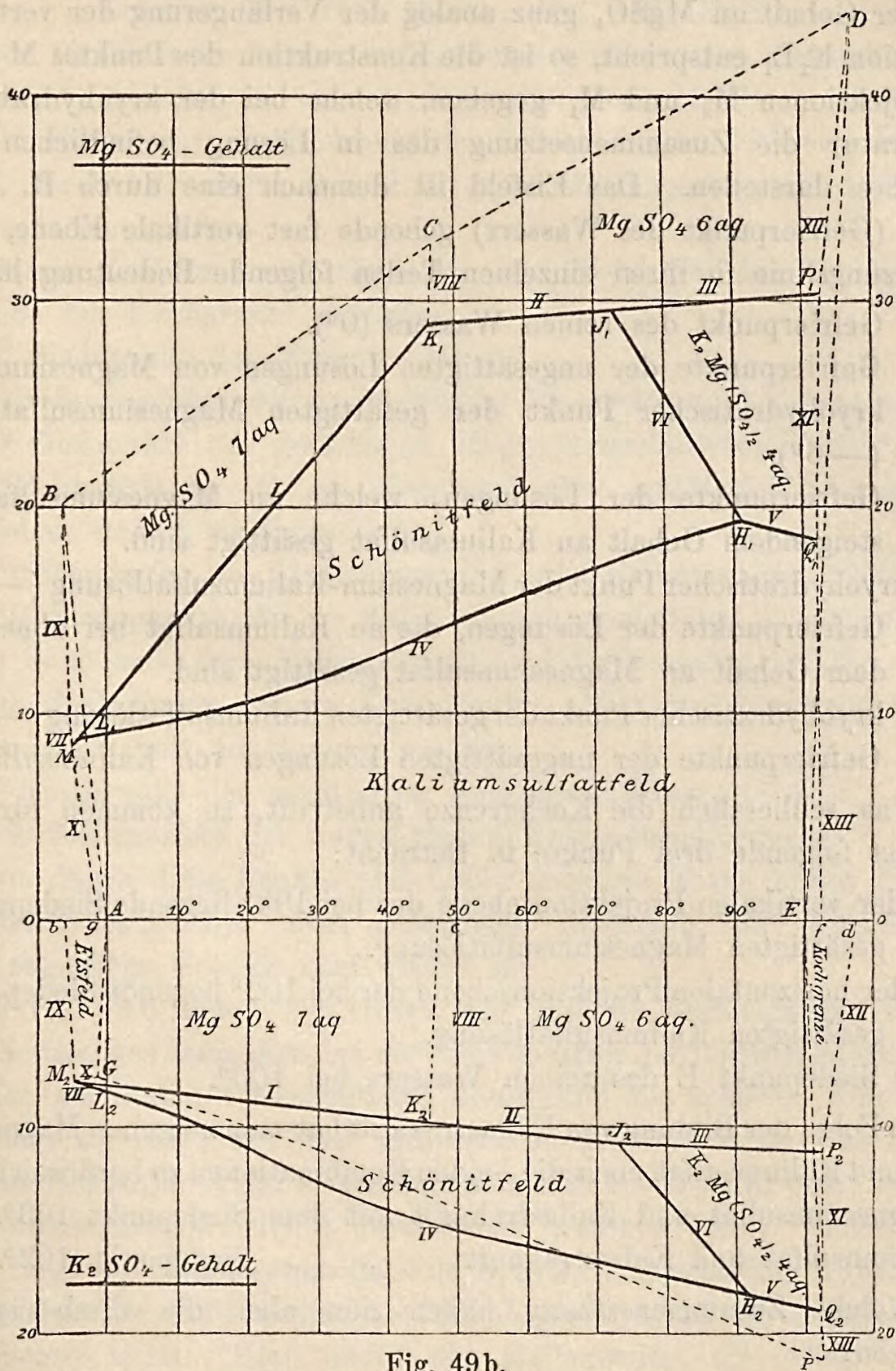


Fig. 49b.

Die Zusammensetzung der beiden Lösungen bei -4.5° ergibt sich aus Meyerhoffers Regel, dass bei einer Umwandlung die Löslichkeitskurve für das am Boden verbleibende Salz keine wesentliche Richtungsänderung

erleidet. Der Kaliumsulfatgehalt dieser Lösung bei -4.5° wird daher gefunden, wenn man die horizontale Projektion H_2L_2 , die sich auf den K_2SO_4 -Gehalt bei gleichzeitiger Sättigung an K_2SO_4 und $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ bezieht, nach links bis -4.5° durchzieht. Berücksichtigt man ferner, dass der Gehalt an $MgSO_4$ ganz analog der Verlängerung der vertikalen Projektion K_1L_1 entspricht, so ist die Konstruktion des Punktes M durch die Projektionen M_2 und M_1 gegeben, welche bei der kryohydratischen Temperatur die Zusammensetzung des in Lösung befindlichen Salzgemisches darstellen. Das Eisfeld ist demnach eine durch B, M, G und A (Gefrierpunkt des Wassers) gehende fast vertikale Ebene, deren Begrenzungslinie in ihren einzelnen Teilen folgende Bedeutung hat:

- A — Gefrierpunkt des reinen Wassers (0°).
- AB — Gefrierpunkte der ungesättigten Lösungen von Magnesiumsulfat.
- B — kryohydratischer Punkt der gesättigten Magnesiumsulfatlösung (-6°).
- BM — Gefrierpunkte der Lösungen, welche an Magnesiumsulfat bei steigendem Gehalt an Kaliumsulfat gesättigt sind.
- M — kryohydratischer Punkt der Magnesium-Kaliumsulfatlösung (-4.5°).
- MG — Gefrierpunkte der Lösungen, die an Kaliumsulfat bei abnehmendem Gehalt an Magnesiumsulfat gesättigt sind.
- G — kryohydratischer Punkt der gesättigten Kaliumsulfatlösung (-1.2°).
- GA — Gefrierpunkte der ungesättigten Lösungen von Kaliumsulfat.

Was schliesslich die Kochgrenze anbetrifft, so kommen für diese zunächst folgende drei Punkte in Betracht:

1. In der vertikalen Projektionsebene der bei 108° liegende Siedepunkt D der gesättigten Magnesiumsulfatlösung.
2. In der horizontalen Projektionsebene der bei 102° liegende Siedepunkt F der gesättigten Kaliumsulfatlösung.
3. Der Siedepunkt E des reinen Wassers bei 100° .

In Folge der Bildung von Kaliastrakanit hat man zwischen Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat noch die beiden Kombinationen zu berücksichtigen:

4. Magnesiumsulfat und Kaliastrakanit mit dem Siedepunkt 103° .
5. Kaliumsulfat und Kaliastrakanit „ „ Siedepunkt 102° .

Welche Zusammensetzung haben nun aber die diesbezüglichen Lösungen?

Zur Beantwortung dieser Frage müssen zwei Löslichkeitsbestimmungen herangezogen werden, aus denen einerseits der Verlauf der Kurve KJ und anderseits von LH rechts von der Grenzlinie HJ zwischen Schönit und Kaliastrakanit hervorgeht. Diese Verlängerungen beziehen sich nach

obigen Auseinandersetzungen auf die gesättigten Lösungen von Kaliastrakanit mit Magnesium- resp. Kaliumsulfat.

Auf 100 Teile der Lösung von Kaliumastrakanit mit Magnesiumsulfat kommen:

bei 85° 10.8 Teile K_2SO_4 , 20.4 Teile $MgSO_4$.

Auf 100 Teile der Lösung von Kaliumastrakanit mit Magnesiumsulfat

bei 98° 18 Teile K_2SO_4 , 18.5 Teile $MgSO_4$.

Hierdurch war die Richtung der beiden Linien JP und HQ festgelegt, deren Endpunkte P und Q durch Verlängerung bis 103° resp. 102° erhalten wurden.

Damit sind uns nun folgende wesentliche Stücke für die Konstruktion der Kochgrenze gegeben:

E Siedepunkt des Wassers (100°).

ED Siedepunkte der ungesättigten Magnesiumsulfatlösungen.

D Siedepunkt der gesättigten Magnesiumsulfatlösung (108°).

DP Siedepunkte der an Magnesiumsulfat gesättigten Lösungen bei steigendem Gehalt an Kaliumsulfat.

P Siedepunkt von Magnesiumsulfat und Kaliastrakanit (103°).

PQ Siedepunkte der an Kaliastrakanit gesättigten Lösungen.

Q Siedepunkt von Kaliastrakanit und Kaliumsulfat (102°).

QF Siedepunkte der an Kaliumsulfat gesättigten Lösungen bei abnehmendem Gehalt an Magnesiumsulfat.

F Siedepunkt der gesättigten Kaliumsulfatlösung (102°).

FE Siedepunkte der ungesättigten Kaliumsulfatlösungen.

Die durch diese Punkte und Linien gehende Ebene bildet dann die Kochgrenze sämtlicher nicht gesättigten Lösungen und schliesst das ganze räumliche Gebilde nach rechts ab.

In Fig. 49b finden sich einige sehr hübsche Bestätigungen für den Meyerhofferschen Satz, dass bei der Umwandlung die Löslichkeitskurve für den sich am Boden verwandelnden Bestandteil den scharfen Knick zeigt und nicht diejenige des dort anwesend bleibenden Salzes. In K z. B. geht das Heptahydrat des Magnesiumsulfats in Hexahydrat über, während das Kaliumsulfat als Schönit unverändert bestehen bleibt. Dementsprechend zeigt die Magnesiumsulfatlinie $L_1K_1J_1$ den scharfen Knick, während man an der Kaliumsulfatlinie $L_2K_2J_2$ kaum etwas davon wahrnimmt.

Ebenso in H. Hier bleibt das Kaliumsulfat als solches liegen, während Magnesiumsulfat von Schönit in Astrakanit übergeht. Infolgedessen tritt der Knick an der Linie $L_1H_1Q_1$ und nicht an $L_2H_2Q_2$ auf.

Weniger auffallend liegen die Verhältnisse in J, wo das Kaliumsulfat von Schönit in Astrakanit übergeht. Der zu erwartende grössere

Knick liegt thatsächlich im Kaliumsulfatfeld, tritt aber nur wenig hervor, so dass sich erst aus einem Vergleich der Zahlenwerte der zu erwartende Thatbestand herausstellt:

Temp.	K ₂ SO ₄	Zunahme pro 1°	MgSO ₄	Zunahme pro 1°
47.2°	9.9	0.03	27.9	0.04
72°	10.7	0.007	29	0.03
85°	10.8		29.4	

B. Umwandlungserscheinungen auf organischem Gebiet.

Obgleich zwischen Umwandlungen auf anorganischem und organischem Gebiet kein prinzipieller Unterschied nachzuweisen ist, begegneten wir doch bei den Untersuchungen organischer Körper einigen Eigentümlichkeiten, die auffallend genug sind, um diesen Erscheinungen einen spezifischen Charakter aufzuprägen und gleichzeitig deren Studium nicht unwesentlich erschweren. Zunächst fiel es schon bei der Umwandlung des Kupfercalciumacetats auf, dass besonders die Bildung des Doppelsalzes aus seinen Bestandteilen sehr langsam verlief. Zwar mögen von Fall zu Fall Differenzen in dieser Beziehung nachzuweisen sein, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass für sämtliche derartigen Erscheinungen auf organischem Gebiet im Grossen und Ganzen ein derartiger träger Verlauf charakteristisch ist.

Ferner verwickeln sich — und das wird sich auch an den nachfolgenden Beispielen zeigen — bei den Kohlenstoffverbindungen die Verhältnisse dadurch ganz wesentlich, dass sehr oft mehrere Umwandlungsmöglichkeiten vorliegen.

Aus diesen beiden Gründen scheiterten z. B. die Untersuchungen von zwei sehr interessanten und dabei ziemlich einfachen Umwandlungen zum Teil oder gänzlich: derjenigen von Cyamelid in Cyanursäure einerseits und von Sulfoharnstoff in Rhodanammonium anderseits. In ersterem Falle¹⁾ verlief der Vorgang zu träge, und im letzteren traten noch mehrere andere Verbindungen auf.

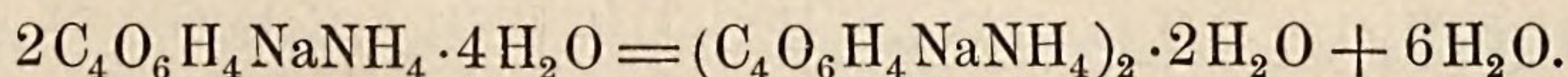
Die Durchführung der nachstehenden Untersuchungen nahm aus eben denselben Gründen mehrere Jahre in Anspruch, und zwar wurde die beim traubensauren Natriumammonium zu erwartende Spaltung in Links- und Rechtstartrat zum Ausgangspunkt gewählt. Daran schloss sich das Studium des entsprechenden Natriumkaliumsalzes, und damit wurde eine Spaltungserscheinung in den Seignettesalzen selbst aufgedeckt, die den Abschluss dieser Arbeiten gebildet hat.

¹⁾ Studien zur chemischen Dynamik von van't Hoff-Cohen. 1896. S. 178.

1. Das Natriumammoniumracemat von Scacchi¹⁾.

Ältere Angaben. Schon früher beim Studium von Litteraturangaben für die neuen Auflagen der Stereochemie wurde die Aufmerksamkeit auf die Beobachtungen gelenkt, die an trauben- und weinsaurem Natriumammonium gemacht worden waren und die Existenz von Umwandlungerscheinungen anzudeuten schienen. Hatte doch bekanntlich Pasteur aus einer Lösung von Traubensäure nach der Sättigung mit gleichen Teilen Natron und Ammoniak nebeneinander rechts- und linksweinsaures Natriumammonium erhalten, während bei Städels²⁾ Versuchen aus derselben Lösung ein Doppelracemat auskristallisierte. Dieser scheinbare Widerspruch wurde von Scacchi³⁾ durch eine eingehende Untersuchung des betreffenden Racemates $(C_4O_6H_4NaNH_4)_2 \cdot 2H_2O$ gehoben, aus der hervorging, dass eine erhöhte Krystallisationstemperatur der Bildung des Doppelracemates förderlich ist, während bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich die beiden Tartrate $C_4O_6H_4NaNH_4 \cdot 4H_2O$ entstehen. Wyrouboff⁴⁾ gelang es nachzuweisen, dass die betreffende Erscheinung am besten eintritt, wenn jede Übersättigung vermieden wird, und er giebt sogar eine ganz bestimmte bei ca. 28° gelegene Grenztemperatur an, oberhalb welcher das traubensaure Salz auskristallisiert, während unterhalb derselben die beiden Tartrate auftreten.

Die zwei Umwandlungen des Natriumammoniumracemates. Die eben erwähnten Angaben wiesen darauf hin, dass der Zerfall des Natriumammoniumracemates in ein Gemisch von Links- und Rechtsdoppeltartrat durch eine unterhalb 28° vor sich gehende Wasseraufnahme bedingt ist, während sich oberhalb dieser Temperatur das Tartratgemisch unter Wasserverlust in das Doppelracemat nach der Gleichung verwandelt:



Thatsächlich traten auch bei 28° folgende für eine Umwandlungstemperatur charakteristischen Erscheinungen auf:

1. Verreibt man unterhalb dieser Temperatur feingepulvertes Natriumammoniumracemat mit Wasser in dem durch obige Gleichung bedingten Verhältnis, so erstarrt der anfangs dünne Brei zu einer vollkommen trocknen festen Masse.

¹⁾ van't Hoff und van Deventer. Ztschr. f. physik. Chem. 1, 173; van't Hoff, H. Goldschmidt und Jorissen l. c. 17, 49.

²⁾ Berliner Ber. 11, 1752.

³⁾ Rendiconti dell' Accademia di Napoli 1865, 250.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. 41, 210; 45, 52. Compt. rend. 102, 627.

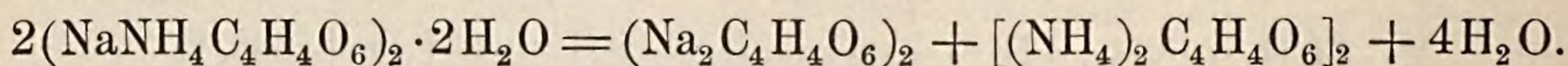
2. Die Mischung von Links- und Rechtsdoppeltartrat zeigt oberhalb 28° die erwartete Schmelzerscheinung.

3. Das Dilatometer zeigt durch eine zwischen 26.7° und 27.7° eintretende sehr bedeutende Ausdehnung die Umwandlung bei der erwarteten Temperatur an.

Demnach ist die Existenzgrenze des Natriumammoniumracemats in Berührung mit Wasser bei sinkender Temperatur durch die Spaltung in die Tartratmischung bedingt.

Bei der weiteren Untersuchung zeigt sich ferner, dass die Existenzfähigkeit dieses Salzes ähnlich wie beim Schönit auch nach oben begrenzt wird, und zwar zerfällt es bei 36° in die Einzelsalze: Natrium- und Ammoniumracemat. Eine Andeutung dieses Zerfalles wurde bei wiederholter Darstellung des Doppelracemates beobachtet. Da diese oberhalb 28° stattfinden muss, bildet sich öfters durch Ammoniakverlust Ammoniumbiracemat, aber auch bei Ammoniaküberschuss traten zuweilen schön ausgebildete Nadeln auf, die sich als Ammoniumracemat herausstellten. Das Doppelsalz befand sich also in seinem Umwandlungsintervall (S. 10). Unter dem Mikroskop zeigte sich dann alsbald der Zerfall in zwei Salze, und diese konnten schliesslich auch durch systematisches Eindampfen nebeneinander aus derselben Lösung erhalten werden.

Im Dilatometer liess das Natriumammoniumracemat bei 36° deutlich eine Umwandlung erkennen. Dass diese thatsächlich auf einer Spaltung in die Einzelracemate beruht, ging daraus hervor, dass der absichtliche Zusatz dieser Salze die gefundene Temperatur nicht wesentlich änderte. Die zweite Umwandlung geht also nach der Gleichung vor sich:



Schliesslich soll noch bemerkt werden, dass damit die auf Wasserverlust beruhenden Umwandlungen zum Abschluss gekommen sind, da sämtliches Krystallwasser frei geworden ist.

Überblick über das Verhalten des Natriumammoniumracemates. Hätte sich die Umwandlung auf die Bildung des Natriumammoniumracemates aus dem Gemisch des Links- und Rechtstartrates beschränkt, so würden die Verhältnisse sehr einfach liegen und in vieler Hinsicht mit einer Krystallwasserabscheidung aus einem einfachen Salze, z. B. Glaubersalz, zu vergleichen sein.

Folgende Löslichkeitsbestimmungen genügen dann, um die vorliegenden Verhältnisse klar zu legen.

a) Beobachtungen am Links- und Rechtsgemisch.

Temp. Mol. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ Beobachter:
auf 100 Mol. H_2O

12.8°	2.105	Scacchi
16.2°	2.43	Jorissen
26.2°	3.44	Scacchi
27°	3.86	Jorissen.

Diesen Daten entspricht in Figur 50 die Linie AB.

b) Beobachtungen am Doppelracemat.

Die eben erwähnte bei 27° ausgeführte Bestimmung ist auch für das Doppelracemat gültig, da hier die Umwandlung eintritt. Einige Schwierigkeit bieten die oberhalb 27° fallenden Bestimmungen, da dann die Spaltung in die Einzelsalze vor sich geht. Dieser Übelstand lässt sich jedoch umgehen, wenn man die Verlängerung der Linie BC nach links verfolgt und eine Löslichkeitsbestimmung an einer unterhalb 27° gesättigten Doppelracematlösung ausführt. Eine solche Lösung ist offenbar

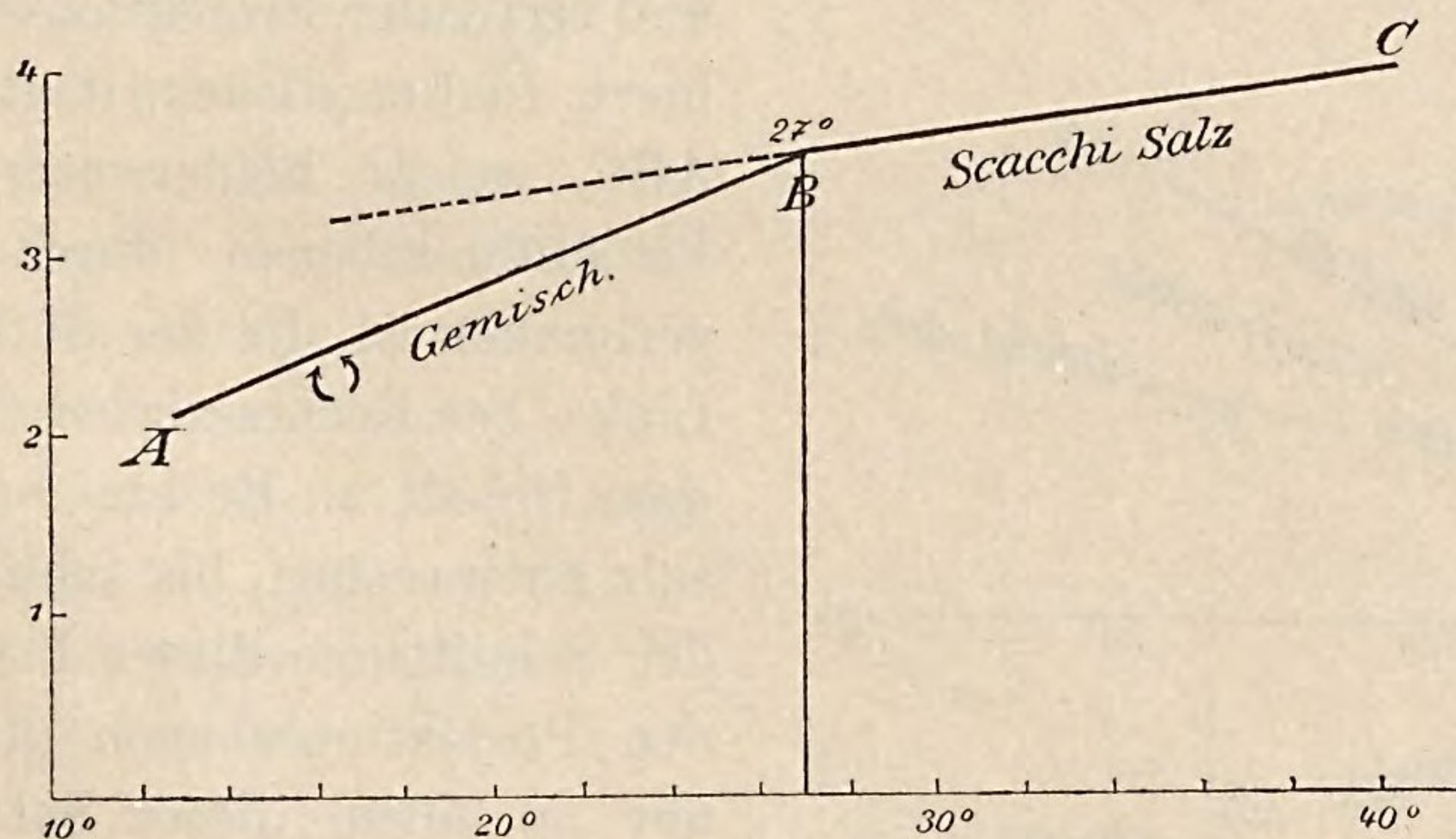


Fig. 50.

an Links- und Rechtsgemisch übersättigt und muss daher mit entsprechenden Vorsichtsmassregeln dargestellt werden. Der Versuch gelang, als man oberhalb 27° in eine genügend konzentrierte Lösung einen Doppelracematkrystall eintrug, worauf die kleine Krystallisierschale verschlossen und längere Zeit bei 16.7° im Kellergeschoss sich selbst überlassen wurde.

Das Resultat der Analyse war:

Temp. Mol. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ Beobachter:
auf 100 Mol. H_2O

16.7°	3.19	Jorissen.
-------	------	-----------

Damit ist die Richtung von BC gegeben.

Will man das Bild vervollständigen, indem man auch die aktiven, also mehr oder weniger Rechts- oder Linkstartrat enthaltenden Lösungen berücksichtigt, ist obige Figur in der Weise zu vervollständigen, dass der Gehalt an Links- und Rechtsnatriumammoniumtartrat in horizontaler resp. vertikaler Projektion eingetragen werden kann. Die Linie ABC wird dann (Figur 51) durch zwei Projektionen $A_1B_1C_1$ und $A_2B_2C_2$ dargestellt, die symmetrisch zur Temperaturaxe liegen. Es treten ferner die Löslichkeitskurven FG und DE für das Links- und Rechtsdoppeltartrat hinzu, welche bekanntlich gleich sind und ebenfalls symmetrisch zur Temperaturaxe verlaufen. Zur Konstruktion dienten folgende Angaben:

Temp.	Mol. NaNH_4 Tartrat auf 100 Mol. Wasser
12.8°	2.79
16.2°	3.35
26.2°	6.87

Das ganze Gebilde ist somit symmetrisch zu einer Ebene gelegen, welche durch die Temperaturaxe gehend den Winkel zwischen horizontaler

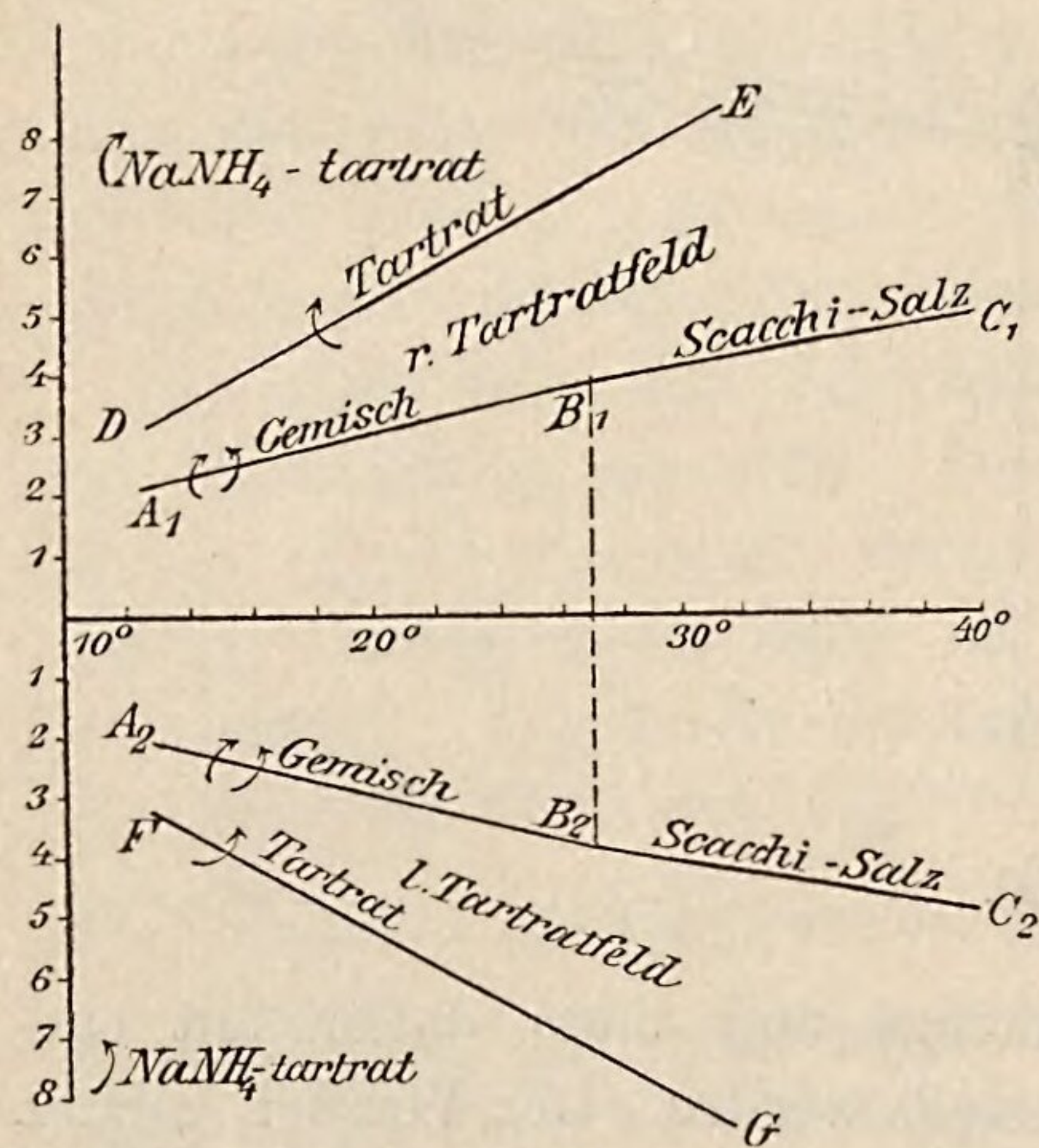


Fig. 51.

und vertikaler Projektionsebene halbiert. In dieser Ebene liegt die Linie ABC, welche beiderseitig mit den Projektionsebenen durch Flächen verbunden ist, die der Sättigung an Links- bez. Rechtssalz bei abnehmendem Gehalt an Rechts- bez. Links-salz entsprechen, bis schliesslich in der Schnittlinie dieser Flächen mit den Projektionsebenen die Lösung nur an einem dieser Salze gesättigt ist.

Überblick über die Verhältnisse beim Auftreten der zweiten Spaltung. Die Lösung der verwickelteren Aufgabe, zwei so

nahe beieinanderliegende Umwandlungen abzuhandeln, wird indessen gerade wieder durch diesen geringen Temperaturunterschied erleichtert, da die Löslichkeitskurven ohne weiteres durch gerade Linien dargestellt werden können, deren Verlauf in vieler Hinsicht schon durch die bis jetzt bekannten Gesetzmässigkeiten festgelegt ist. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, das Bild unter Benutzung aller Hilfsmittel zu entwickeln und die Zahl der auszuführenden Bestimmungen möglichst zu beschränken. Zunächst wurde die in Figur 52 abgebildete Skizze als Voraufgabe entworfen. Der Gehalt

an Natrium- resp. Ammoniumracemat ist ober- und unterhalb der Temperaturaxe aufgetragen. Die Lage der symmetrischen Hauptlinien, AB für die Mischung von Links- und Rechtstartrat und BC für das Scacchi-Salz, die bei 27° unter einem Winkel zusammenstossen, ist schon oben ermittelt worden.

Wird nun mit Rücksicht auf die zweite Spaltung das Auftreten von Natrium- resp. Ammoniumracemat in Rechnung gezogen, so ent-

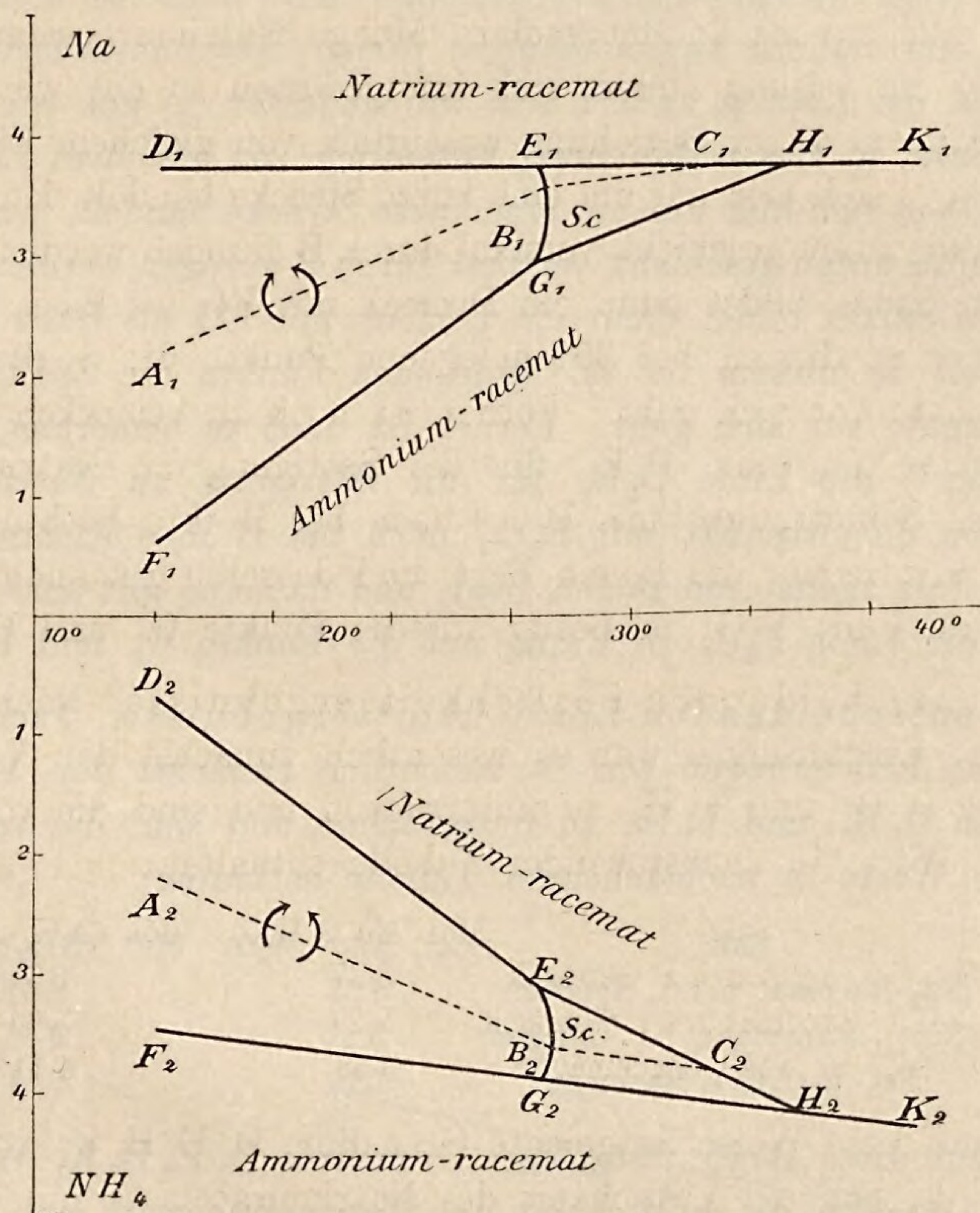


Fig. 52.

wickelt sich für das Links- und Rechtsgemisch ein Existenzfeld, das oben und unten bei DE und FG mit der Sättigung an den Einzelracematen abschliesst, und der Grenzpunkt B geht in die Grenzlinie EG über, deren Verlauf sich schon von vornherein feststellen lässt. Diese Linie entspricht ja der Reihe von Umwandlungstemperaturen, bei denen das Links- und Rechtsgemisch unter Umwandlung in Scacchi-Salz in Gegenwart eines mehr oder weniger grossen Überschusses an Einzelracematen schmilzt.

Da nun im allgemeinen ein Zusatz von Fremdkörpern den Schmelzpunkt erniedrigt, wird die Grenzlinie EG im Punkt B der höchsten Temperatur entsprechen und von dort aus nach links zurückgehen. Bedenken wir aber anderseits, dass diese Grenze auch der Temperatur entspricht, wo die Links- und Rechtsmischung dieselbe Krystallwassertension wie die durch diese Linie dargestellte Lösung hat, so ist es wahrscheinlich, dass EG fast vertikal verläuft; nach Engel fällt nämlich durch Zusatz z. B. einer gewissen Ammoniumracematmenge aus derartig konzentrierten Lösungen eine nahezu äquimolekulare Menge Natriumracemat aus, und die Tension der Lösung ändert sich infolgedessen so gut wie gar nicht, da beide Salze in dieser Beziehung wesentlich von gleichem Einfluss sein werden. Da es sich hier nur um eine kurze Strecke handelt, kann EG, wie es auch weiter unten geschieht, vertikal durch B gezogen werden. Das Feld des Scacchi-Salzes bildet dann ein Dreieck mit EG als Basis und H als Spitze, weil in diesem bei 35° gelegenen Punkte die Spaltung in die Einzelracemate vor sich geht. Ferner ist noch zu bemerken, dass nach Meyerhoffer¹⁾ die Linie D_1E_1 für die Sättigung an Natriumracemat weder beim Schnittpunkt mit E_1G_1 noch bei H ihre Richtung ändert, da dieses Salz immer am Boden liegt, und dasselbe gilt analoger Weise auch für die Linie F_2G_2 in Bezug auf die Punkte G_2 und H_2 .

Die entscheidenden Löslichkeitsergebnisse. Nach den eben angestellten Erörterungen war es wesentlich zunächst den Verlauf der Grenzlinien D_1H_1 und F_2H_2 zu untersuchen und sind die von Jorissen erhaltenen Werte in nachstehender Tabelle enthalten:

Temp.	Salz	Mol. $Na_2O_4H_4O_6$	Mol. $(NH_4)_2C_4H_4O_6$
21°	Na_2 -Racemat u. l. r. Gemisch	3.37	2.31
21°	$(NH_4)_2$ -Racemat u. l. r. Gemisch	2.27	3.64
35°	Na_2 - u. $(NH_4)_2$ -Racemat	3.38	4.44 ²⁾

Die auf diese Weise festgelegte Grenzlinie $D_1E_1H_1K_1$ verläuft fast horizontal, da sich die Löslichkeit des Natriumracemats nur wenig mit der Temperatur ändert. In analoger Weise erhält man die Grenzlinie $F_2G_2H_2K_2$ (Fig. 53).

Nun stellt sich aber heraus, dass bei dieser Umwandlungstemperatur von 27° schon Übersättigung an Natriumracemat besteht.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 118.

²⁾ Durch diese Zahlen wird nochmals bewiesen, dass bei der Spaltung von Scacchi-Salz beide Racemate auftreten; nach der Löslichkeitsbestimmung ist ja die eine freiwerdende Wassermolekel ungenügend, um auch nur eins dieser beiden Salze zu lösen.

Dies zeigt sich einmal daran, dass $A_1 B_1$ noch unterhalb $27^\circ D_1 K_1$ schneidet und anderseits lehrte es der Versuch von Scacchi, welcher, wie erwähnt, bei 26.2° in der Lösung von Links- und Rechtstartrat auf 100 Mol. H_2O 3.44 Mol. Natriumracemat nachwies, während die gesättigte Lösung dieses Salzes bei Anwesenheit von Natriumracemat nur

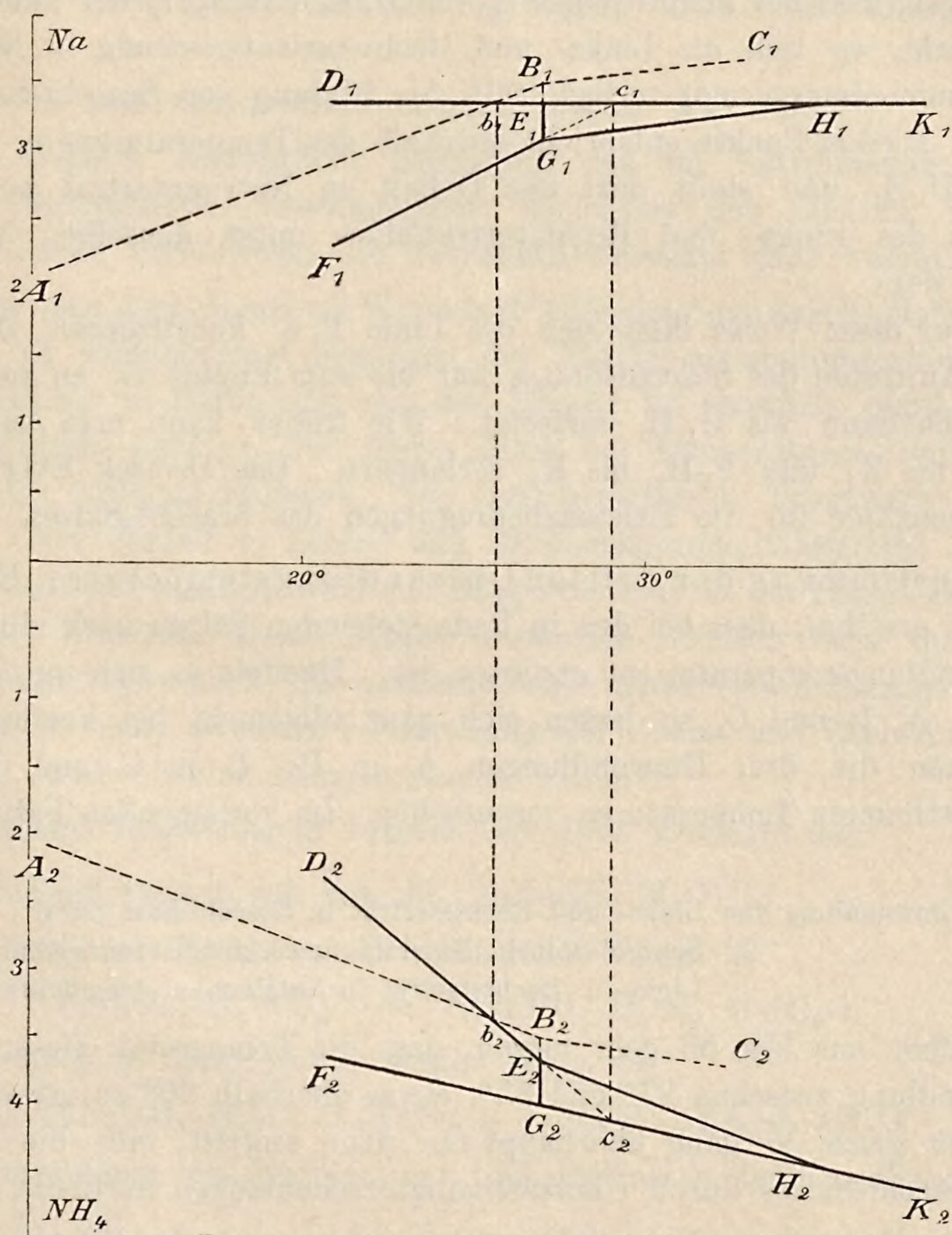


Fig. 53.

3.38 Mol. enthält. Jorissen führte eine Bestimmung mit Links- und Rechtstartrat bei 27° aus, die nicht weniger als 3.86 Mol. ergab.

Die hiermit gegebenen Punkte ermöglichen die Konstruktion der gebrochenen Linien $F_1 H_1$ und $D_2 H_2$ auf Grund folgender Betrachtungen.

Der Schnittpunkt b_1 der Linien $A_1 B_1$ und $D_1 K_1$ entspricht der Temperatur, bei welcher die Lösung der Links- und Rechtsmischung

gerade an Natriumracemat gesättigt ist, und somit gehört der entsprechende Punkt b_2 der Linie D_2H_2 an, die bis E_2 durchgezogen werden kann und so die Gestalt $D_2E_2H_2$ erhält.

Damit ist die Zeichnung im unteren (Ammoniumracemat-) Feld vollendet. Das obere Feld lässt sich durch die Überlegung vervollständigen, dass der Schnittpunkt c_2 von D_2E_2 mit F_2H_2 der Temperatur entspricht, wo sich die Links- und Rechtstartratsmischung in Natrium- und Ammoniumracemat zerlegt, falls die Bildung von Scacchi-Salz ausbleibt. Diesem Punkte entspricht oberhalb der Temperaturaxe c_1 auf der Linie D_1H_1 und stellt dort den Gehalt an Natriumtartrat beim Abschluss des Links- und Rechtstartratfeldes unter denselben Verhältnissen dar.

Auf diese Weise lässt sich die Linie F_1c_1 konstruieren, die aber beim Auftreten des Scacchi-Salzes nur bis zum Punkte G_1 zu ziehen ist und sich dann als G_1H_1 fortsetzt. Wie früher kann man auch hier D_1H_1 bis K_1 und F_2H_2 bis K_2 verlängern. Das Dreieck EGH bildet die Grenzlinie für die Existenzbedingungen des Scacchi-Salzes.

Bestimmung der dritten Umwandlungstemperatur. Es wurde bereits erwähnt, dass bei den in Rede stehenden Salzen noch eine dritte Umwandlungstemperatur zu erwarten ist. Handelt es sich um drei Zustände A, B und C, so lassen sich ganz allgemein bei kondensierten Systemen die drei Umwandlungen A in B, B in C und A in C bei bestimmten Temperaturen voraussehen. Im vorliegenden Falle haben wir:

Umwandlung von Links- und Rechtstartrat in Scacchi-Salz (27°).¹

„ „ Scacchi-Salz in Natrium- und Ammoniumracemat (35°).

„ „ Links- u. Rechtstartrat in Natrium- u. Ammoniumracemat.

Schon aus Fig. 53 geht hervor, dass die Temperatur dieser letzten Umwandlung zwischen 27° und 35° , etwas oberhalb 30° zu erwarten ist, und der ganze Vorgang überhaupt nur dann eintritt, falls die Bildung des Scacchi-Salzes durch Übersättigungserscheinungen ausbleibt.

Zur Feststellung dieser Schlussfolgerungen wurde das Dilatometer mit je 1.4 g reinen Rechts- und Linksnatriumammoniumtartrats unter Zusatz von je 0.1 g Natrium- und Ammoniumracemats beschickt. Die Beobachtungen ergaben bei:

32°	Ausdehnung; das Niveau steigt 19.5 mm in 30 Minuten
31°	„ „ „ „ 14.5 „ „ 47 „
30°	„ „ „ „ 3.5 „ „ 30 „
29°	keine Änderung während 30 Minuten
28°	Kontraktion; das Niveau sinkt 5 mm in 40 Minuten.

Demnach liegt die Umwandlungstemperatur etwas oberhalb 29° . Dass es sich nicht einfach um die Bildung von Scacchi-Salz handelt, beweist schon die 2° betragende Differenz von der bei 27° gelegenen Umwandlungstemperatur. Zur Sicherstellung wurde aber das Dilatometer noch höher erhitzt und musste sich dann, wenn Scacchi-Salz gebildet war, bei 35° eine zweite Umwandlung zeigen. Diese blieb aber aus.

2. Das Kaliumnatriumracemat von Wyruboff¹⁾.

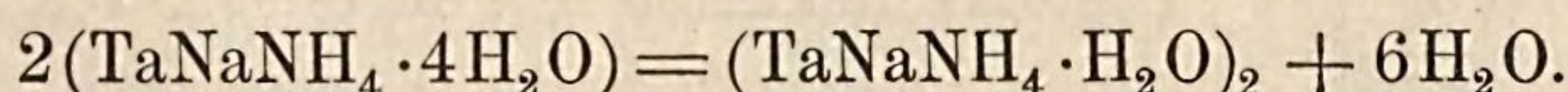
Die ziemlich ausführliche Darlegung der am Natriumammoniumracemat beobachteten Erscheinungen erleichtert den Einblick in die eigentümlichen Verhältnisse des Natriumkaliumsalzes ganz wesentlich.

Zeigte sich doch dieses von Wyruboff²⁾ beschriebene Salz $(C_4H_4O_6NaK \cdot 3H_2O)_2$ als vollkommenes Analogon der Natriumammoniumverbindung: seine Existenz in Berührung mit der Lösung ist ebenfalls durch zwei Umwandlungen bedingt, nur finden diese bei Temperaturen statt, die viel weiter auseinanderliegen. Bei der niedrigeren Temperatur wird Wasser unter Zerfall in Links- und Rechtsnatriumkaliumtartrat aufgenommen, bei der höheren wird das Doppelracemat in die Einzelracemate gespalten. Zwischen diesen beiden äussersten Grenzen liegt, falls die Bildung von Wyruboffs Salz ausbleibt, eine dritte Umwandlungsercheinung, die in einer direkten Verwandlung der Links- und Rechtstartratmischung in die beiden Einzelracemate besteht.

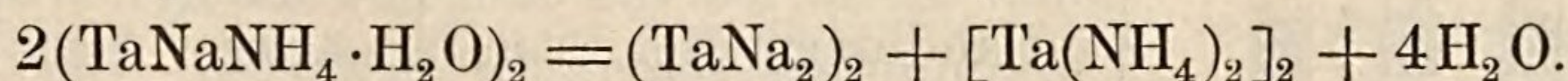
Folgende vergleichende Tabelle legt diese Analogie dar:

1. Doppelracemat von Scacchi $(TaNaNH_4 \cdot H_2O)^3$.

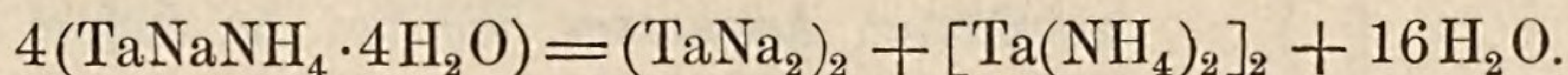
A. Bildung aus Rechts- und Linkstartrat: Temp. 27°



B. Spaltung in die Einzelracemate: Temp. 35°

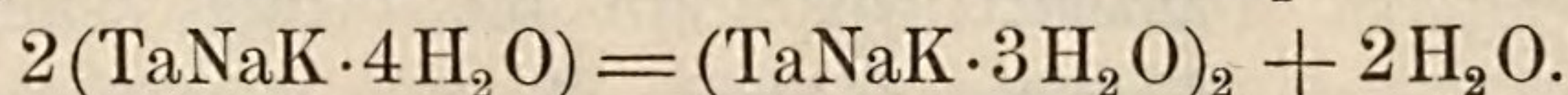


C. Umwandlung von Rechts- und Linkstartrat in die Einzelracemate. Temp. 30°



2. Doppelracemat von Wyruboff $(TaNaK \cdot 3H_2O)_2$.

A. Bildung aus Rechts- und Linkstartrat: Temp. unweit -6°

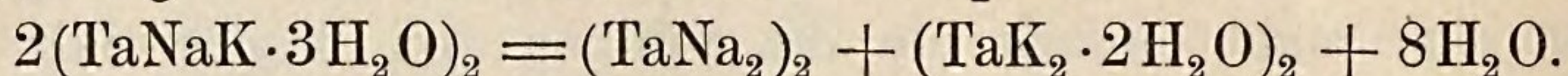


¹⁾ J. H. van't Hoff und H. Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 505.

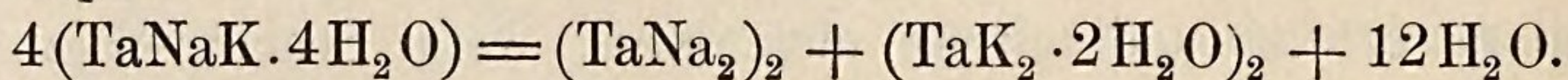
²⁾ Ann. de chim. et de phys. (6) 9, 224.

³⁾ Das Zeichen Ta ist zur Abkürzung statt der Formel $C_4H_4O_6$ benutzt.

B. Spaltung in die Einzelracemate: Temp. 41°



C. Umwandlung von Rechts- und Linkstartrat in die Einzelracemate:
Temp. 33°



Um Wiederholungen zu vermeiden, soll hier auf die Einzelheiten der Untersuchungen des Wyruboff-Salzes nicht weiter eingegangen werden. Sie wurden in der bekannten Weise ausgeführt, und da nur das Auffinden der Temperatur, bei der das Racemat in die beiden Tartrate zerfällt, wegen des Zusammenfallens mit der kryohydratischen Temperatur eigentümliche Schwierigkeiten bot, so seien die diesbezüglichen Daten hier angeführt.

Bei Zimmertemperatur liegen die Verhältnisse sehr einfach. In Berührung mit Lösung werden die beiden Tartrate (Links- und Rechts-Seignettesalz) unter Bildung von Wyruboffs Doppelracemat aufgezehrt, wie aus folgenden Löslichkeitsangaben hervorgeht:

Temp.	Mol. $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ auf Rechts-Linksgemisch	100 Mol. H_2O Wyruboff-Salz
9.7°	5.52	4.96
29.5°	12.05	7.9

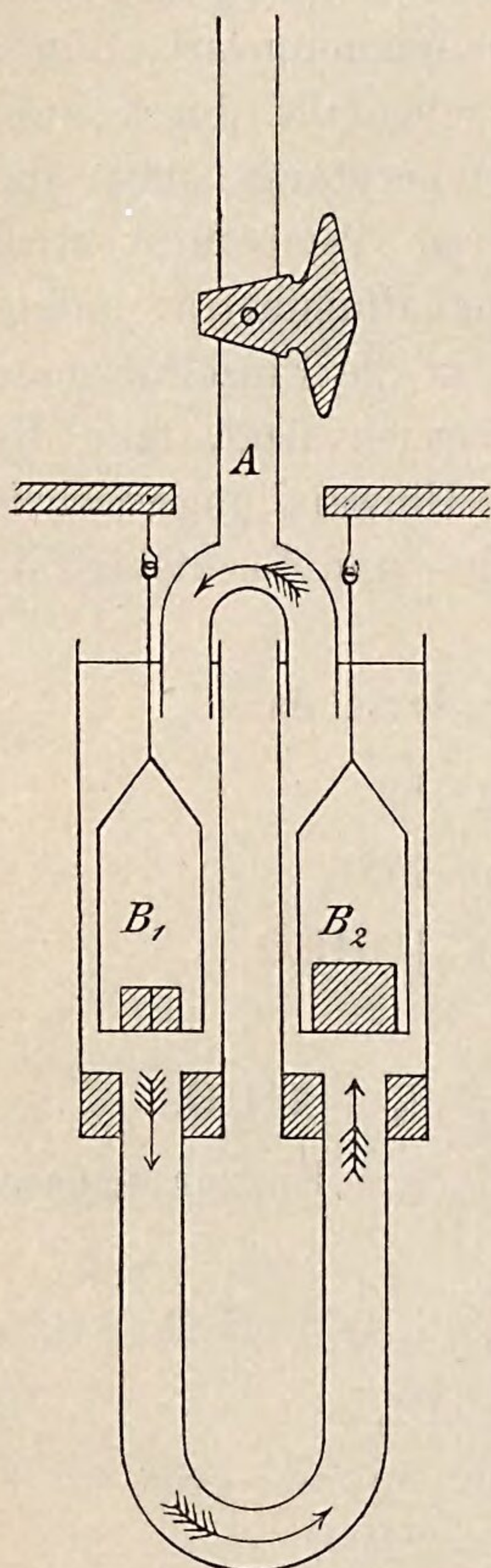


Fig. 54.

Im Gegensatz zum Natriumammoniumsalz kommt hier dem Tartratgemisch eine grössere Löslichkeit zu als dem Racemat, doch nähern sich die Löslichkeitskurven mit sinkender Temperatur einander immer mehr und liess sich ein Schnittpunkt dieser Kurven oder mit anderen Worten eine Umwandlungstemperatur erwarten. Der Vorgang wurde bis unter 0° verfolgt, und zwar bediente man sich mit grossem Vorteil des in Fig. 54 abgebildeten Apparates, um bei der immer grösser werdenden Trägheit des Reaktionsverlaufes das Salz zu ermitteln, welches von den andern aufgezehrt wird. In die beiden Schenkel des U-förmigen Rohres, die mit gesättigter Lösung beschickt waren, tauchten die beiden unten durch-

löcherten Eimerchen B_1 und B_2 mit dem Rechts-Linksgemisch einerseits und dem Doppelsalz andererseits ein. Das Verbindungsrohr A wurde durch

Aufsaugen ebenfalls mit Lösung angefüllt und so ein durch Krystallaufzehrung und Bildung veranlasster Strom ermöglicht. Die auf diese Weise ausserordentlich beschleunigte Umwandlung liess sich sehr scharf an zwei Mohrschen Wagen verfolgen, an deren Balken die Eimerchen hingen. Die bis unterhalb 0° fortgesetzten Beobachtungen ergaben immer, dass sich das Racemat auf Kosten des Gemisches entwickelt. Um schliesslich die Frage beantworten zu können, ob die gesuchte Umwandlung unterhalb oder oberhalb der kryohydratischen Temperatur lag, war diese zunächst zu bestimmen. War auch da noch die Löslichkeit der Tartratmischung die grössere, so musste deren kryohydratischer Punkt auch tiefer als derjenige des Doppelracemats liegen. Die Messungen in einem kleinen Beckmannschen Apparat brachten in diese Frage volle Klarheit.

Der kryohydratische Punkt der Tartratmischung liegt bei -6.42°

„ „ „ des Doppelracemats „ „ -6.33°

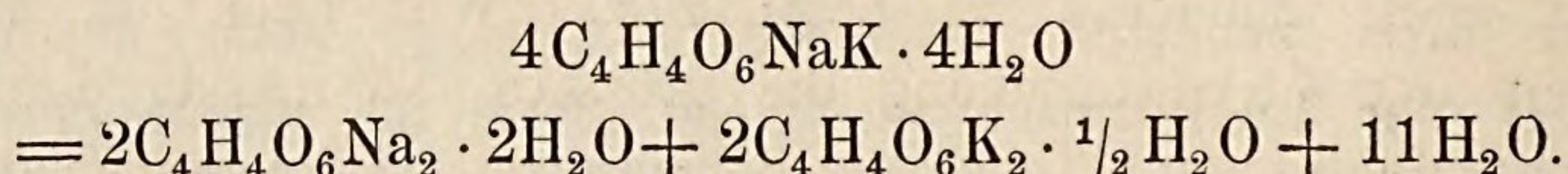
Dass dementsprechend die erstere Lösung eine instabile, an Doppelracemat übersättigte, war, ergab sich aus der während des Versuchs öfters eintretenden Umwandlung, die ein jedesmaliges Ansteigen der Temperatur um 0.1° zur Folge hatte. In diesen Fällen fand man auch unter dem Mikroskope an Stelle der rechtwinkligen Seignettekrystalle die Formen des Racemats. Aus der äusserst geringen Differenz der beiden kryohydratischen Punkte geht übrigens hervor, dass die Umwandlungstemperatur nicht weit unter -6° liegen kann.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass durch das verschiedene Verhalten des Natriumammonium- und Natriumkaliumtartrates die Frage klargelegt wird, weshalb sich zur Spaltung der Traubensäure speziell das erstere Salz eignet. Im letzteren Falle ist die Zerlegung nur möglich, falls die Bildung von Doppelracemat unter Beobachtung der für übersättigte Lösung üblichen Vorsichtsmassregeln vermieden wird. Wenn man dieselben innehält und die Lösung unter abwechselndem Eintragen eines Links- und Rechtskrystalles allmählich einengt, geht die Spaltung ebenfalls glatt von statten.

3. Die Seignettesalze.

Dasselbe analoge Verhalten, welches Natriumammonium- und Natriumkaliumracemat zeigen, finden wir auch bei den Seignettesalzen, doch beschränken sich hier die Umwandlungserscheinungen auf den Zerfall in die Einzeltartrate, da von einer Spaltung in entgegengesetzt aktive Verbindungen nicht die Rede sein kann. Die Hauptergebnisse der Untersuchungen sind kurz folgende.

Das Natriumkaliumtartrat ($C_4H_4O_6NaK \cdot 4H_2O$) führt schon beim Krystallisieren in etwas erhöhter Temperatur zur Ausscheidung des prismatischen Natriumtartrats ($C_4H_4O_6Na_2 \cdot 2H_2O$) und zeigt dem entsprechend bei 55° im Dilatometer unter teilweiser Schmelzung eine Umwandlung, welche auch nach absichtlichem Zusatz von Natrium- und Kaliumtartrat bei derselben Temperatur stattfindet. Diese Umwandlung beruht demnach auf einem Zerfall in die beiden Einzelsalze und geht nach der Gleichung vor sich:



Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Resultate:

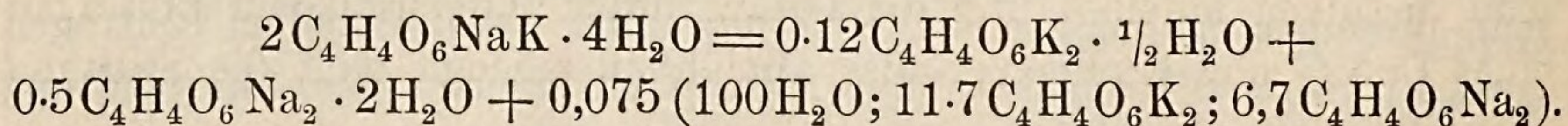
100 Mol. H_2O enthalten:

	I.		II.			III.		IV.	
	18°	38°	20.9°	38°	50°	26.6°	48.3°	59.7°	80°
Mol. $Na_2C_4H_4O_6$	2.38	4.2	4.3	4.63	5.61	1	3.48	7.77	12.57
Mol. $K_2C_4H_4O_6$	2.38	4.2	1.57	4.15	7.41	11.23	11.7	11.71	12.33

Es beziehen sich:

- I. Auf die Löslichkeit des Seignettesalzes allein;
- II. „ „ „ dessen Mischung mit Natriumtartrat;
- III. „ „ „ „ „ Kaliumtartrat;
- IV. „ „ „ der beiden Tartrate.

Die Löslichkeit bei 55° lässt sich durch eine kleine Extrapolation ermitteln, und zwar für den Gehalt an Kaliumtartrat am besten aus III oder IV, welche $11.7 K_2C_4H_4O_6$ auf 100 H_2O als wahrscheinlichen Wert ergeben. Ganz analog erhält man aus II und IV den Natriumtartratgehalt zu $6.7 Na_2C_4H_4O_6$ auf 100 H_2O . Die Umwandlungsgleichung gestaltet sich also unter Berücksichtigung dieser Daten folgendermassen:

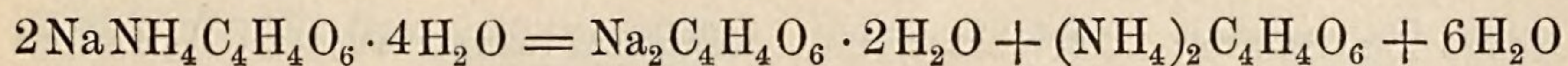


Aus diesen Beobachtungen lässt sich ebenfalls der Umfang des Umwandlungsintervalls bestimmen, das bekanntlich mit der teilweisen Zersetzung durch Wasser anfängt und in der vollständigen Umwandlung sein Ende erreicht. Schon wenig oberhalb 38° enthält die an Seignettesatz und Natriumtartrat gesättigte Lösung beide Tartrate im Verhältnis ihrer Molekulargewichte:

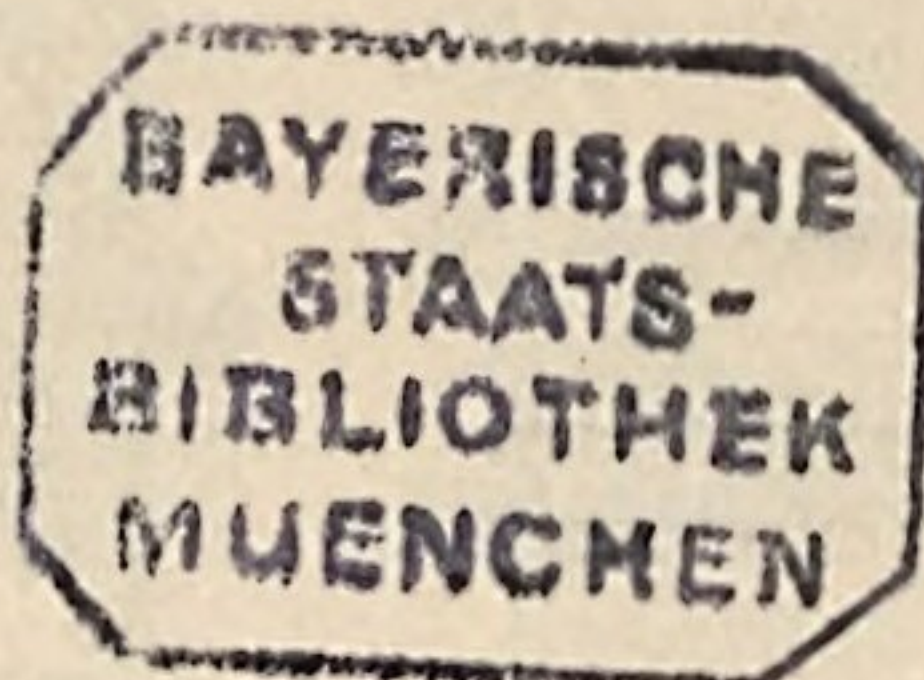
$$\begin{array}{l} \text{Bei } 38^\circ \text{ verhält sich } K_2C_4H_4O_6 : Na_2C_4H_4O_6 = 4.15 : 4.63 = 0.896. \\ \text{„ } 50^\circ \text{ „ „ „ „ „ „ } = 7.41 : 5.61 = 1.321. \end{array}$$

Das gesuchte Verhältniss 1:1 wird also bei etwa 41° liegen und oberhalb dieser Temperatur ist die an Seignettesalz allein gesättigte Lösung in Bezug auf das Natriumtartrat bereits übersättigt, das Seignettesalz löst sich demnach unter teilweiser Abspaltung von Natriumtartrat.

Schliesslich sei noch hinzugefügt, dass die analoge Umwandlung des Ammoniumseignettesalzes nach der Gleichung:



bei 59° stattfindet.



Sach-Register.

- Alaun, Beständigkeit in Berührung mit Wasser 33.
- Ammoniumracemat, Spaltprodukt von Scacchis Doppelracemat 82.
- Ammoniumtartrat, Spaltprodukt von Ammoniumseignettesalz 93.
- Astrakanit, Bildung bei steigender Temperatur 19, 20, 42 — Darstellung 41 — elektrische Bestimmung der Bildungstemperatur 49-51 — Löslichkeitsverhältnisse bei der Bildungstemperatur 52, 53 — Bildungstemperatur nach verschiedenen Methoden 58 — Anwendung von Meyerhoffers Regel 61 — Vergleichung mit Kaliastrakanit 73.
- Bodenkörper, Vereinfachung der Phasenregel für gesättigte Lösungen 72.
- Calciumkupferacetat, siehe Kupfercalciumacetat.
- Cyamelid, Umwandlung in Cyanursäure 80.
- Cyanursäure, Umwandlung in Cyamelid 80.
- Differentialtensimeter, Handhabung 23.
- Dilatometer, Handhabung 33.
- Druck, Einfluss auf die Umwandlungstemperatur des Kupfercalciumacetats 57.
- Eisfeld (Eisfläche), theoretisch 17 — bei Kaliummagnesiumsulfat 75-77.
- Gefrierpunkt, siehe Eisfeld.
- Gleichionige Salze 4.
- Heizvorrichtung für das Mikroskop 34 — für das Dilatometer 39 — für die Krystallbildung 40 — für das Tensimeter 47, 69 — für das Umwandlungselement 50.
- Kaliumastrakanit (Kaliummagnesiumsulfat) 73.
- Kaliumbleijodid 34.
- Kaliumkupferchlorid, siehe Kupferkaliumchlorid.
- Kaliummagnesiumsulfat, siehe Kaliumastrakanit und Schönit.
- Kaliumnatriumracemat, siehe Wyruboffs Doppelracemat.
- Kaliumnatriumtartrat, siehe Seignettesalz.
- Kaliumracemat, Spaltprodukt von Wyruboffs Doppeltartrat 89.
- Kaliumsulfat, Spaltprodukt von Schönit und Kaliumastrakanit, Gefrierpunkt und Siedepunkt der gesättigten Lösung 78.
- Kaliumtartrat, Spaltprodukt von Seignettesalz 92.
- Kryohydratische Temperatur, siehe Eisfeld.
- Krystallbildung, bei konstanter und sinkender Temperatur, theoretisch 24 — mikroskopisch verfolgt 35 — makroskopisch verfolgt 40 — auf Kosten anderer Körper 90.
- Kochgrenze, siehe Siedegrenze.
- Kupfercalciumacetat, Zerfall bei steigender Temperatur 19, 20, 42 — Zerfall beim Umkrystallisieren 34 — mikroskopische Beobachtung 35 — Spaltung durch Druck 57 — Zeitdauer der Bildung 80.
- Kupferkaliumchlorid, Zerfall in Berührung mit Wasser 33, 34 — Darstellung des Monokaliumsalzes $\text{CuCl}_2 \cdot \text{K}$ 41 — Tensionsverhältnisse bei der Umwandlungstemperatur 44 — eingehende Untersuchung der Umwandlungs- und Bildungsverhältnisse 62.
- Löslichkeit, Änderung bei der Umwandlung, theoretisch 21-25 — Meyerhoffers Regel, siehe dort — Einfluss bei der Umwandlung 41 — Bestimmung 51 — Details, siehe bei den betreffenden Salzen.
- Magnesiumsulfat, Umwandlung von 75 — Spaltprodukt von Schönit und Kaliumastrakanit, Gefrier- und Siedepunkt der gesättigten Lösung 78, 79.
- Maximaltension, theoretisch 25 — Bestimmung, siehe Differentialtensimeter. — Details, siehe bei den betreffenden Salzen — bei der Umwandlung 26,

43, 71 — bei Anfang des Umwandlungsintervalls 26.
Meyerhoffers Regel 60, 77-79, 86.
Multipler Punkt 72.

Natriumammoniumracemat, siehe Scacchis Doppelracemat.

Natriumammoniumtartrat, siehe Seignettesalz.

Natriumkaliumracemat, siehe Wyruboffs Doppelracemat.

Natriumkaliumtartrat, siehe Seignettesalz.

Natriumracemat, als Spaltprodukt von Scacchis und Wyruboffs Doppelracemat, siehe dort.

Natriumsulfat, als Spaltprodukt von Astrakanit, siehe dort.

Natriumtartrat, als Spaltprodukt des Seignettesalzes.

Okularmikrometer, Benutzung beim Verfolgen der Umwandlung 36.

Phasen und Bodenkörper 72.

Rhodanammonium in Sulfoharnstoff 80.

Scacchis Doppelracemat (Natriumammoniumracemat), Zerfall in die Einzelsalze beim Umkrystallisieren 34 — Zerfall in die Einzelsalze dilatometrisch verfolgt 37 — Zerfall in die Einzelsalze tensimetrisch verfolgt 47 — eingehende Untersuchung der Umwandlungs- und Bildungsverhältnisse 81.

Schönit (Kaliummagnesiumsulfat), Zerfall in die Einzelsalze thermometrisch verfolgt 56 — eingehende Untersuchung der Umwandlungs- und Bildungsverhältnisse 72.

Seignettesalz (Natriumkaliumtartrat) Trennung der Einzelsalze aus, der

Lösung 41 — Zerfall in die Einzelsalze dilatometrisch verfolgt 43 — eingehende Untersuchung der Umwandlung 91.

Seignettesalz (Natriumammoniumtartrat) 91.

Siedegrenze, theoretisch 25, 28. — Details, siehe bei den betreffenden Salzen.

Silberacetat, Löslichkeitsbeeinflussung durch Natriumacetat 5.

Tension, siehe Maximaltension.

Übersättigungsgebiet 7, 9.

Umwandlungselement 29, 48.

Umwandlungsintervall, theoretisch 12 — Mögliche Lösungen im Umwandlungsintervall 18 — Tensionsverhältnisse bei Anfang des 26 — bei Scacchis Doppelracemat 82 — Seignettesalz 92.

Umwandlungstemperatur, theoretisch 10. Mögliche Lösungen bei der 18 — Löslichkeitsveränderung bei der 21. — Tensionsbild der 28 — dilatometrische Bestimmung 33 — tensimetrische Bestimmung 43 — elektrische Bestimmung 48 — Bestimmung durch Löslichkeit 51 — thermometrische Bestimmung 55 — Vergleich der Methoden 58.

Wärmephänomen bei Doppelsalzbildung 19, 21.

Wyruboffs Doppelracemat (Natriumkaliumracemat), Zerfall beim Umkrystallisieren 36 — Zerfall dilatometrisch verfolgt 38 — Zerfall tensimetrisch verfolgt 40 — eingehende Untersuchung der Umwandlungs- und Bildungsverhältnisse 89.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

Verlag von **Wilhelm Engelmann in Leipzig.**

Physikalische Krystallographie

und Einleitung

in die krystallographische Kenntniss der wichtigeren Substanzen

von

P. Groth.

Dritte, vollständig neu bearbeitete Auflage.

Mit 702 Figuren im Text und 3 Buntdrucktafeln.

gr. 8. 1895. geh. M. 18.—; geb. (in Halbfranz) M. 20.50.

Grundzüge der mathematischen Chemie.

Energetik der chemischen Erscheinungen

von

Dr. Georg Helm

o. Professor an der k. techn. Hochschule zu Dresden.

Mit 17 Figuren im Text. gr. 8. 1894. M. 3.—.

Die Thermodynamik in der Chemie

von **J. J. van Laar**

Oberrealschullehrer in Middelburg.

Mit einem Vorwort von Prof. Dr. J. H. van't Hoff.

Mit 15 Holzschnitten. gr. 8. 1893. M. 7.—.

Molekularphysik

mit besonderer Berücksichtigung mikroskopischer Untersuchungen
und Anleitung zu solchen

sowie einem Anhang über mikroskopische Analyse

von

Dr. O. Lehmann

Professor der Elektrotechnik am Kgl. Polytechnikum zu Dresden.

Mit 625 Figuren im Text, 6 chromolithogr. und 4 lithogr. Tafeln.

Zwei Bände. gr. 8. 1888/89. geh. M. 42.—; geb. M. 46.50.

Die Krystallanalyse

oder

die chemische Analyse

durch Beobachtung der Krystallbildung mit Hülfe des Mikroskops
mit theilweiser Benutzung seines Buches über Molekularphysik

bearbeitet von

Dr. O. Lehmann

Professor der Physik an der technischen Hochschule in Karlsruhe.

Mit 73 Figuren im Text. 8. 1891. M. 2.—.

Die Energie und ihre Wandlungen.

Antrittsvorlesung

gehalten am 23. November 1887 in der Aula der Universität Leipzig

von

W. Ostwald.

8. 1888. M. —.60.

Grundriss der allgemeinen Chemie

von

W. Ostwald.

Zweite Auflage.

Mit 58 Holzschnitten. gr. 8. 1890. geh. M. 8.—; geb. in Ganzleinen M. 8.60.

Verlag von **Wilhelm Engelmann in Leipzig.**

Soeben erschienen:

Lehrbuch der allgemeinen Chemie

von

Dr. Wilh. Ostwald

Professor an der Universität zu Leipzig.

In zwei Bänden.

Zweiten Bandes zweiter Teil: Verwandtschaftslehre.

Erste Lieferung: Bogen 1—13 mit Figur 1.

Zweite umgearbeitete Auflage.

gr. 8. M. 5.—.

Des II. Bandes 2. Teil wird etwa 4—5 Lieferungen im Umfang der ersten Lieferung umfassen und im Laufe dieses Jahres erscheinen.

 Band I und II, 1. Teil sind in der zweiten Auflage vergriffen. Eine dritte Auflage des ganzen Lehrbuchs ist in Aussicht genommen. 

Hand- und Hilfsbuch

zur Ausführung

physiko-chemischer Messungen

von **W. Ostwald**

Professor an der Universität zu Leipzig.

Mit 188 Textfiguren und 9 Tabellen. gr. 8. 1893. In Ganzleinen gebunden M. 8.—.

Die wissenschaftlichen

Grundlagen der analytischen Chemie.

Elementar dargestellt

von **W. Ostwald.**

8. 1894. geh. M. 4.—, geb. M. 4.50.

Zeitschrift für physikalische Chemie

Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre.

Unter Mitwirkung von

S. Arrhenius in Stockholm, M. Berthelot in Paris, J. W. Brühl in Heidelberg, H. Le Chatelier in Paris, C. M. Guldberg und P. Waage in Christiania, A. Horstmann in Heidelberg, H. Landolt in Berlin, O. Lehmann in Karlsruhe, D. Mendelejew und N. Menschutkin in St. Petersburg, Victor Meyer in Heidelberg, W. Nernst in Göttingen, L. F. Nilson und O. Pettersson in Stockholm, L. Pfaundler in Graz, W. Ramsay in London, F. M. Raoult in Grenoble, R. Schiff in Modena, W. Spring in Lüttich, F. Stohmann in Leipzig, J. Thomsen in Kopenhagen, T. E. Thorpe in London, sowie anderer Fachgenossen

herausgegeben von

Wilh. Ostwald

und

J. H. van't Hoff

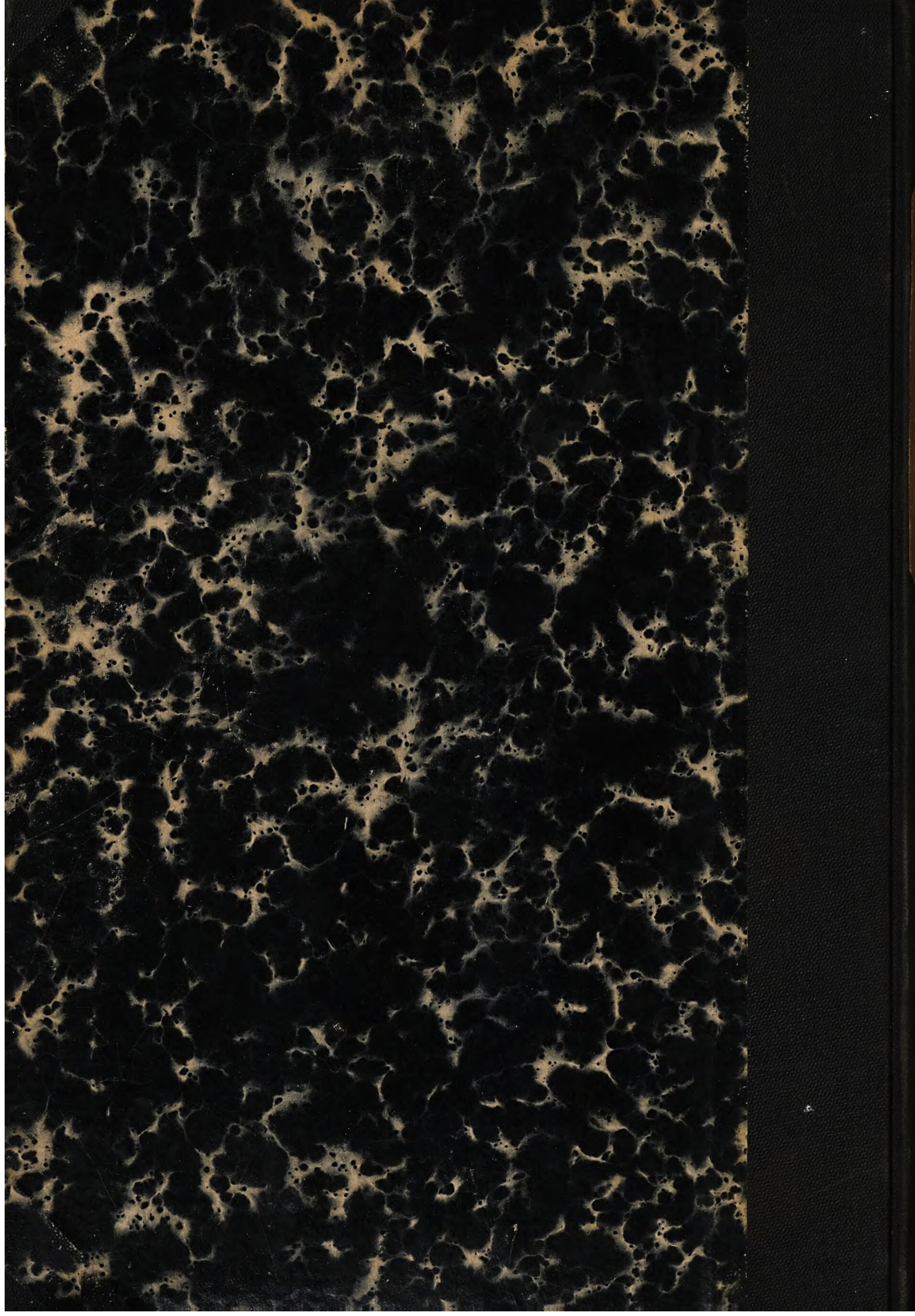
Professor an der Universität zu Leipzig

Professor a. d. Universität zu Berlin.

gr. 8. 1887—1896. Band I—XX. M. 319. 90.

I. Band. Mit dem Bildnis von R. Bunsen, 69 Textfig. u. 5 Taf. 1887. M. 16.50. — **II. Band.** Mit dem Bildnis von C. L. Berthollet, 63 Holzschn., 5 Taf. u. 2 Tab. 1888. M. 22.20. — **III. Band.** Mit 12 Taf. u. 35 Holzschn. 1889. M. 15.—. — **IV. Band.** Mit dem Bildnis von Hermann Kopp, 3 Taf. u. 38 Fig. im Text. 1889. M. 15.—. — **V. Band.** Mit 112 Fig. im Text. 1890. M. 13.—. — **VI. Band.** Mit dem Bildnis von John Dalton, 1 Taf. u. 42 Fig. im Text. 1890. M. 13.—. — **VII. Band.** Mit 47 Fig. im Text. 1891. M. 13.—. — **VIII. Band.** Mit dem Bildnis von C. M. Guldberg und P. Waage u. 74 Fig. im Text. 1891. M. 15.—. — **IX. Band.** Mit 2 Taf. u. 35 Fig. im Text. 1892. M. 17.—. — **X. Band.** Mit dem Bildnis von Jeremias Benjamin Richter u. 59 Fig. im Text. 1892. M. 17.—. — **XI. Band.** Mit 112 Fig. im Text. 1893. M. 18.—. — **XII. Band.** Mit dem Bildnis von W. Hittorf, 1 Taf. u. 82 Fig. im Text. 1893. M. 18.—. — **XIII. Band.** Mit 40 Fig. im Text. 1894. M. 16.—. — **XIV. Band.** Mit 88 Fig. im Text. 1894. M. 15.—. — **XV. Band.** Mit 2 Bildnissen von H. v. Helmholtz, 1 Taf. u. 114 Fig. im Text. 1894. M. 16.—. — **XVI. Band.** Mit 31 Fig. im Text. 1895. M. 16.—. — **XVII. Band.** Mit 76 Fig. im Text. 1895. M. 16.—. — **XVIII. Band.** Mit dem Bildnis von J. Willard Gibbs u. 89 Fig. im Text. 1895. M. 15.—. — **XIX. Band.** Mit 77 Fig. im Text. 1896. M. 17.20. — **XX. Band.** Mit 68 Fig. im Text. 1896. M. 16.—.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.



Hoff, Jacobus H. <<van't>>,

Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen

Leipzig 1897

Chem. 146 tg

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11804253-5